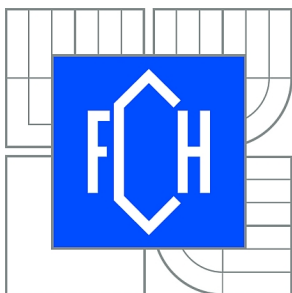




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POVLAKY NA SLITINÁCH HLINÍKU

COATINGS ON ALUMINUM ALLOYS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KAROLÍNA SLOUKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0769/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Karolína Slouková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.	

Název bakalářské práce:

Povlaky na slitinách hliníku

Zadání bakalářské práce:

Současné výsledky výzkumu konverzních povlaků na slitinách hliníku.

Zdůraznění systémů na bázi ceru a výzkumu pomocí potenciodynamických měření

Termín odevzdání bakalářské práce: 23.5.2014

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Karolína Slouková
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce je shrnutí výsledků výzkumu konverzních povlaků na slitinách hliníku a zkoumání povlaků na bázi ceru pomocí potenciodynamických měření.

V teoretické části jsou nejprve popsány základní vlastnosti hliníku a jeho slitin. Dále je diskutována koroze u hliníku a jeho slitin a je uveden přehled nejčastějších druhů koroze postihující tyto slitiny. Poté je uveden krátký přehled značení hliníkových slitin. Další část je věnována pojmům, které již souvisejí s potenciodynamickými měřeními. Jsou blíže popsány elektrochemické články, proudová hustota, polarizace a pasivace. Následuje rešerše prací, které se zabývají současným výzkumem hliníkových slitin a povlaků na nich vytvořených. Diskutovány jsou zejména výzkumy týkající se povlaků na bázi ceru.

Experimentální část se zaměřuje na vliv koncentrace peroxidu vodíku na povlaky na bázi ceru a také na vliv hrubosti povrchu vzorků na vlastnosti těchto povlaků. Analýza byla provedena pomocí elektronové mikroskopie a potenciodynamických měření.

KLÍČOVÁ SLOVA

Slitiny hliníku, koroze, konverzní povlaky na bázi ceru, potenciodynamická měření

ABSTRACT

Aim of this bachelor thesis is a summary of results of research of conversion coatings on aluminum alloys and coatings based on examination of cerium using potentiodynamic measurements.

In the theoretical section there are described basic properties of aluminum and its alloys. Then corrosion of aluminum and its alloys is discussed and an overview of the most common types of corrosion affecting these alloys is presented. A brief overview of aluminum alloys notation follows. Next section is devoted to concepts that are already associated with potentiodynamic measurements. There are described electrochemical cells, effects of current density, polarization and passivation. The following summary of research articles deal with current research of aluminum alloys and coatings formed on them. Discussed are especially research results on coatings based on cerium.

The experimental part focuses on the effect of hydrogen peroxide concentration on coatings based on cerium, and the influence of the surface roughness of the samples on the adhesion of these coatings. Analyses were performed using electro microscopy and potentiodynamic measurements.

KEYWORDS

aluminum alloys, corrosion, conversion coatings based on cerium, potentiodynamic measurement

SLOUKOVÁ, K. *Povlaky na slitinách hliníku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 72 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Martinovi Zmrzlému, Ph.D. za jeho odborné vedení, trpělivost při konzultacích a také za cenné rady. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Jakubovi Tkaczovi Ph.D. za jeho ochotu při tvorbě této bakalářské práce a sdílení jeho zkušeností. Také bych ráda poděkovala rodině a přátelům za jejich podporu.

Obsah

1.	Úvod	7
2.	vlastnosti hliníku a jeho slitin	8
2.1.	Fyzikální a chemické vlastnosti hliníku	8
3.	slitiny hliníku a jejich značení	9
3.1.	Označování hliníku a jeho slitin podle ČSN EN	9
3.1.1.	Označování hliníku a jeho slitin pro tváření podle ČSN EN 573-1 až 3	9
3.2.	Označování hliníku a jeho slitin podle ČSN	10
4.	Koroze hliníku a jeho slitin	11
4.1.	Korozní vlastnosti hliníku a jeho slitin	11
4.2.	Druhy koroze u hliníku a jeho slitin	12
4.2.1.	Chemická koroze	12
4.2.2.	Elektrochemická koroze	12
4.2.3.	Rovnoměrná koroze	13
4.2.4.	Důlková koroze	13
4.2.5.	Bodová koroze	13
4.2.6.	Transkrystalická a interkrystalická koroze	14
5.	Elektrochemické články	15
6.	výměnná Proudová hustota	18
7.	Polarizace	19
7.1.	Aktivační polarizace	19
7.2.	Koncentrační polarizace	19
7.3.	Smíšená polarizace	20
7.3.1.	Teorie smíšených potenciálů	20
8.	Pasivace	23
8.1.	Mechanismus tvorby a zániku pasivního filmu	24
9.	Současný výzkum	27
10.	Cíle práce	34
11.	Experimentální část	35
11.1.	Použité chemikálie	35
11.2.	Použitý materiál	35
11.3.	Zkoumání povrchu čisté slitiny A a slitiny B pomocí světelného mikroskopu (LM) a rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM)	35
11.3.1.	Příprava vzorků a leptadla	35
11.4.	Seznámení s přístrojem potenciostat/galvanostat	38
11.4.1.	Příprava vzorků	38
11.4.2.	Samotné měření	38
11.5.	Příprava povlakovací lázně a zkoumání povlaku ceru na slitině A a B pomocí potenciostatu a SEM	47
11.5.1.	Příprava vzorků	47
11.5.2.	Příprava povlakovací lázně	47
12.	Výsledky a diskuze	62

13.	Závěr	67
14.	Seznam použité literatury	68
15.	Seznam symbolů.....	72

1. ÚVOD

Hliníkové slitiny (Al-Cu série 2000) jsou využívány pro konstrukční části letadel po více než 80 let a to díky jejich dobře známým technickým parametrům a technologii výroby. Slitiny této řady obsahující hořčík mají větší pevnost, která vyplývá z precipitace fáze Al_2Cu a Al_2CuMg . Tyto fáze mají lepší odolnost vůči únavovým trhlinám ve srovnání s ostatními typy hliníkových slitin. Řady 2024 až 2014 jsou řady Al-Cu-Mg slitin. [1]

Slitina řady 2024 - T3 je jedním z nejvíce používaných slitin v konstrukci trupu letadla [1], ačkoliv její mechanické vlastnosti ani zdaleka nedosahují hodnot dosahovaných např. u ocelí [2]. I když podíl Cu a Mg v intermetalických fázích má za následek zvýšení pevnosti, odolnost proti korozi výrazně klesá. Řada výzkumů se zabývala jak zvýšením korozivzdornosti těchto slitin série 2000, tak zvýšením odolnosti proti únavě. [3 – 5]

V posledních deseti letech začaly být používány ve velkých komerčních tryskových letadlech v širším měřítku kompozity na trupech. Ačkoli zvýšené využívání kompozitních materiálů snižuje do určité míry roli samotného hliníku, hliníkové slitiny s vysokou pevností jsou i nadále důležité v kostře letadla. [1]

Dříve byly v ochraně proti korozi používány chromátové povlaky, ovšem kvůli vysoké karcinogenitě šestimocného chromu muselo být od jejich užití upuštěno. Proto roste úsilí nahradit tyto povlaky za povlaky netoxické. V posledních letech se někteří autoři [6, 7] začali zabývat studiemi chování sloučenin lanthanoidů při ochraně proti korozi kovových slitin. První studie aplikace lanthanoidů se objevily roku 1984, kdy byl zkoumán vliv rostoucí koncentrace CeCl_3 na korozi slitiny AA 7075 (systém Al-Zn). [6, 7]

Jelikož je u řady slitin Al-Cu-Mg snížena odolnost vůči korozi, je v této bakalářské práci cílem vytvořit konverzní povlaky na bázi ceru, které by tuto sníženou odolnost zlepšily. Zároveň je cílem ověřit některé výsledky dosažené již dříve na našem pracovišti, např. [6].

2. VLASTNOSTI HLINÍKU A JEHO SLITIN

2.1. Fyzikální a chemické vlastnosti hliníku

Hliník je kov, který se nachází v periodické tabulce prvků ve 3. periodě a 13. skupině. [8] Hliník i jeho slitiny mají dobré plastické vlastnosti, které jsou dány krystalovou mřížkou hliníku – kubická plošně centrovaná (FCC). Systém skluzových rovin $\{111\}_\alpha$ a skluzových směrů $\langle 110 \rangle_\alpha$. Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti hliníku jsou uvedeny v tabulce 1 [8].

Tabulka 1: Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti hliníku [8].

Vlastnost	Hodnota
Protonové číslo	13
Atomová hmotnost	26,98154
Hustota	$2,6989 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (při 20 °C)
Teplota tavení	660,4 °C
Teplota varu	2494 °C
Tepelná vodivost	$247 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$ (při 25 °C)
Elektrická vodivost	62 % IACS (Al 99,8) 65-66 % IACS (Al 99,999+)
Elektronová konfigurace	[Ne] $3s^2 3p^1$
Elektronegativita	1,47
Standardní elektroodový potenciál	- 1,662 V

Z elektronové konfigurace můžeme vyčíst, že hliník má tři valenční elektrony sloužící k tvorbě chemické vazby. Jeho nejstabilnější stav je tedy Al^{+III} . Hodnota elektronegativity zase říká, že charakter sloučenin bude na hranici mezi iontovým a kovalentním. Standardní elektroodový potenciál je záporný, hliník je tedy neušlechtilý kov, který rád tvoří v roztoku ionty Al^{3+} , v podobě hexaaquahlinitých kationtů. [8]

Na vzduchu je hliník stálý, protože se pokrývá kompaktní vrstvou Al_2O_3 , která brání dalšímu přístupu kyslíku. Jeho tvorba je popsána následující rovnicí [8]:



Vzniklou vrstvu můžeme zesílit pomocí elektrolytické oxidace (tzv. eloxem), čímž dojde ke zlepšení ochranných vlastností a také ke zvýšení tvrdosti. Kromě kyslíku reaguje kovový hliník za zvýšené teploty s dalšími nekovovými prvky za tvorby binárních sloučenin (nitridů, sulfidů, halogenidů, atd.). [8]

3. SLITINY HLINÍKU A JEJICH ZNAČENÍ

Původní vlastnosti hliníku je možné zlepšit legováním některými prvky, dojde tak ke změně chemického složení.

Příklady změny vlastností [8]:

- pevnostní – přidáním Cu a Mg,
- chemické – legováním (Mn, Zn, Li, atd.) u některých slitin lze zlepšit korozivzdornost za mechanického napětí,
- technologické – Si zlepšuje slévárenské vlastnosti, Se zlepšuje svařitelnost,
- fyzikální – B zlepšuje elektrickou vodivost Al.

Pro značení hliníkových slitin se používají jak normy ČSN EN, tak normy ČSN. U norem ČSN následuje za tímto značením šestimístná číslice, u norem ČSN EN se používá čtyř či pětimístná číslice. Následuje chemické označení z chemických značek a následně čísla udávajícího čistotu hliníku. [8]

3.1. Označování hliníku a jeho slitin podle ČSN EN

3.1.1. Označování hliníku a jeho slitin pro tváření podle ČSN EN 573-1 až 3

Značení tvářených výrobků a ingotů pomocí písmen EN AW a čtyř číslic. Číselné označení lze doplnit i chemickým označením. [8]

Schéma označování slitin [8]:

- předpona EN následovaná mezerou,
- písmeno A značí prvek hliník,
- písmeno W značí tvářené výrobky,
- spojovací čárka,
- čtyři číslice označují chemické složení.

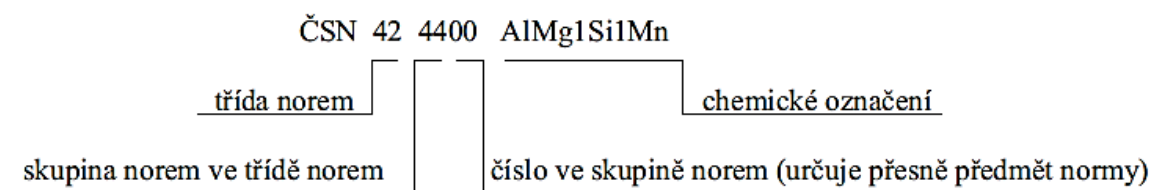
První ze čtyř číslic značí skupinu slitin podle hlavních prvků, které slitina obsahuje (tabulka 2) [8].

Tabulka 2: Rozdělení slitin podle jejich hlavních prvků

řada 1000	Al minimálně 99,00 %
řada 2000	slitina Al – Cu
řada 3000	slitina Al – Mn
řada 4000	slitina Al – Si
řada 5000	slitina Al – Mg
řada 6000	slitina Al – Mg – Si
řada 7000	slitina Al – Zn
řada 8000	slitina Al s různými prvky

3.2. Označování hliníku a jeho slitin podle ČSN

Značení pomocí samostatné normy ČSN a šestimístného čísla je vysvětleno na obrázku 1.



Obrázek 1: Příklad značení hliníku a jeho slitin podle ČSN[8].

4. KOROZE HLINÍKU A JEHO SLITIN

4.1. Korozní vlastnosti hliníku a jeho slitin

Hliník má dobrou protikorozi odolnost v atmosférických podmínkách, ovšem po překročení jistých omezení, snadno dojde k jeho korozi. [8]

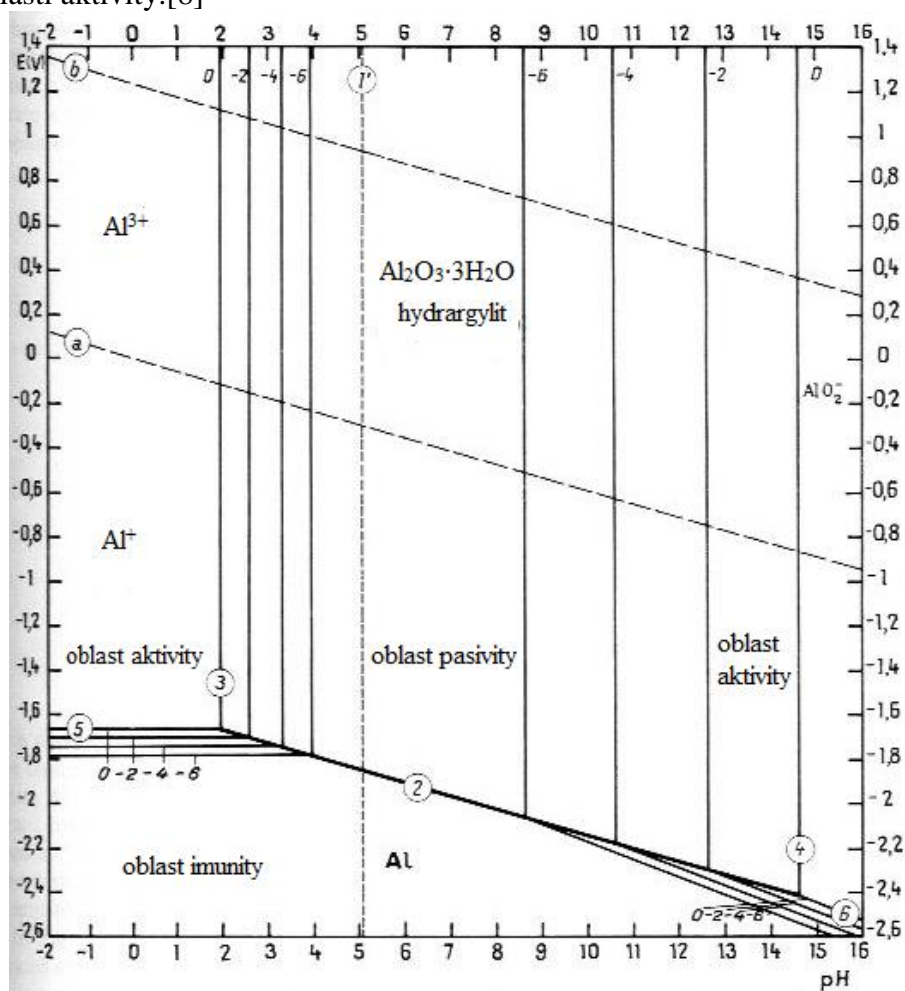
Hliník je neušlechtilý kov, u kterého po ponoření do elektrolytu dojde k anodickému rozpuštění dle reakce [8]:



Vzniká také Al^+ , který reaguje s vodou [8]:



Příčinou jsou samovolně probíhající reakce mezi materiálem a prostředím. Kovy jsou většinou termodynamicky nestálé a v různých prostředích dochází k jejich přechodu do stálejšího stavu – korozní produkty. Korozní pochody závisí na množství energie, která se při nich uvolní. Pro posouzení korozní odolnosti hliníku a jeho slitin lze využít tzv. Pourbaixovy diagramy. Pourbaixův diagram systému $\text{Al} - \text{H}_2\text{O}$ je znázorněn na obrázku 2. Jedná se o závislost potenciálu na pH prostředí. Oblast grafu je rozdělena na tři oblasti. První oblast je oblast imunity, ve které ke korozi dojít nemůže. Další oblastí je oblast pasivity, ve které je koroze zpomalena, díky vzniku stabilních, málo rozpustných korozních zplodin. Ke korozi dochází v oblasti aktivity.[8]

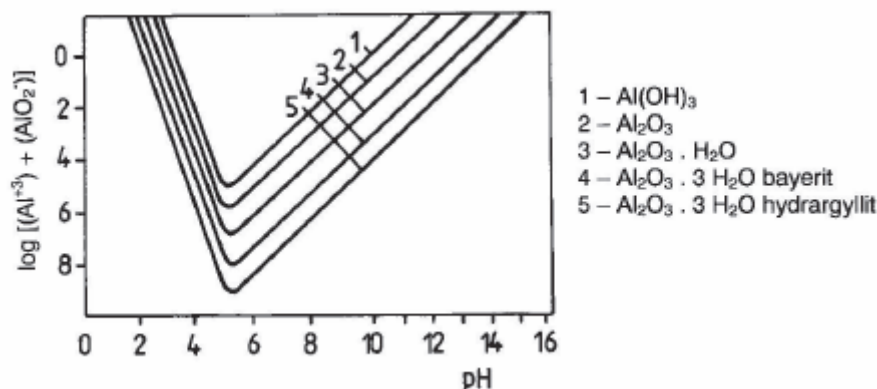


Obrázek 2: Pourbaix diagram pro systém $\text{Al} - \text{H}_2\text{O}$, a – dolní hranice stability vody, b – horní hranice stability vody [9].

V pasivní oblasti se na povrchu vytváří pasivní vrstva Al_2O_3 široká 10^{-10} - 10^{-6} m, dle následující rovnice [8]:



Rozpustnost ochranných korozních zplodin závisí také na pH prostředí (obrázek 3). K pomalejšímu rozpouštění dochází při $\text{pH} = 5$. [8]

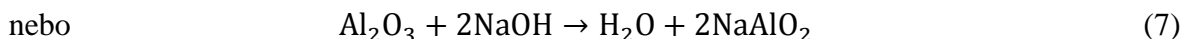
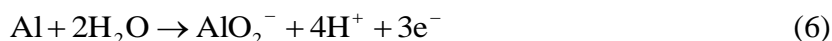


Obrázek 3: Vliv pH elektrolytu na rozpustnost korozních zplodin hliníku [8].

V kyselém prostředí je hliník v aktivním stavu a rozpouští se podle reakce [8]:



V zásaditém prostředí dochází ke korozi hliníku, který je ve stavu aktivním [8]:



4.2. Druhy koroze u hliníku a jeho slitin

Máme několik druhů koroze, mezi které patří koroze kontaktní, vibrační, korozní únava, korozní praskání, koroze po vrstvách a bodová koroze. [8] Mezi další koroze typické u hliníku patří koroze důlková, rovnoměrná, transkrystalická a interkrystalická. [10, 11]

Působením prostředí na hliník a jeho slitiny rozdělujeme korozi na chemickou a elektrochemickou. [8]

Rozdělení koroze podle chemického principu:

4.2.1. Chemická koroze

K chemické korozi dochází zejména v plynném prostředí za vyšších teplot. Pokud produkty koroze mají menší objem jako kov, ze kterého vznikly, koroze může běžet konstantní rychlostí. Pokud korozní produkty vytvářejí dostatečně širokou vrstvu, tak u některých kovů (Fe, Ni, Cu, atd.) může dojít ke zpomalení koroze. Čím hrubší je vrstva korozních produktů, tím pomaleji koroze pokračuje, dokud nedojde k odloupení vrstvy. [12, 13, 14]

4.2.2. Elektrochemická koroze

U tohoto druhu koroze je důležitá přítomnost elektrolytu. Jedná se o korozi, při které dochází ke vzniku elektrického proudu mezi dvěma sousedními místy v materiálu (případně může koroze probíhat i na jednom místě). Vzniká tak galvanický článek. Elektrolytem bývá nejčastěji voda, ve které jsou rozpuštěny soli nebo plyny v ovzduší či prostředí okolo

materiálu. Elektroдами článku jsou dvě sousední místa v kovovém materiálu. Více kapitola 5. Elektrochemické články. [15, 16]

Rozdělení koroze podle způsobu napadení materiálu:

4.2.3. Rovnoměrná koroze

Tento druh koroze probíhá téměř stejnou rychlostí na celém povrchu kovu. Na povrchu je hodně míst, která umožňují iniciaci korozního napadení, a tvorba korozních produktů nezabraňuje přístupu prostředí k povrchu. [17]

U hliníku a jeho slitin k této korozi dochází zejména ve velmi kyselých nebo zásaditých prostředích. Dochází tak k rozpouštění filmu, který je tvořen oxidy (rychlost rozpouštění filmu je větší než jeho tvorba). Rychlost rozpouštění lze snížit za použití inhibitorů, například křemičitanu sodného. Tento inhibitor slouží ke snížení rozpustnosti hliníku v zásaditém prostředí. [11]

4.2.4. Důlková koroze

U tohoto druhu koroze dochází k lokálnímu napadení materiálu. U hliníku a jeho slitin dochází k tomuto napadení v důsledku substituce kyslíku v pasivní vrstvě ionty chloru. Dojde tak k aktivaci povrchu za nižších redoxních potenciálů, než kdyby zde nebyly agresivní ionty. Tento potenciál, při kterém dojde k rozrušení pasivní vrstvy, je velmi důležitý. [18]

Průběh důlkové koroze má čtyři části [18]:

- procesy, které vedou k narušení pasivní vrstvy,
- počáteční stadium růstu korozní poruchy,
- stadium intenzivního růstu korozní poruchy,
- repasivace povrchu korozní poruchy.

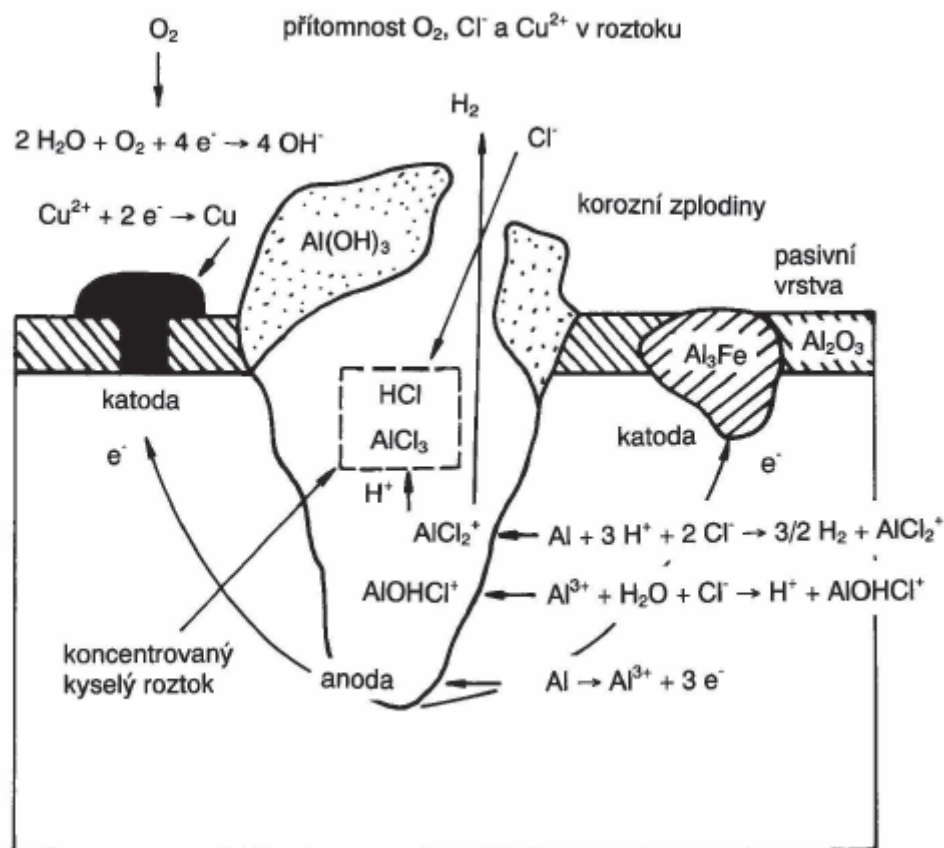
Porušení pasivní vrstvy je způsobeno průnikem iontů, které jsou agresivní (např. chloridy). Průnik probíhá buď penetrací, kdy ionty projdou přes oxidový film díky elektrickému poli, nebo adsorpcí, kdy dojde k reakci adsorbovaných iontů chloru s ionty daného kovu a vznikne tzv. konkurenční film chloridů. [18]

V počátečním stadiu růstu korozní poruchy dojde k prudkému nárůstu proudové hustoty a vznikne aktivní korodující centrum důlkové poruchy. Rychlost iniciace závisí na koncentraci agresivních iontů, potenciálu a teplotě. [18]

Při ustálení rovnováhy mezi rychlostí pasivace a rychlostí rozpouštění kovu, dojde k repasivaci povrchu korozní poruchy. Tato rovnováha nastává při dosažení určitého potenciálu a pod jeho hodnotou nedochází ke vzniku nových poruch a ani k růstu poruch, které zde již vznikly. Dochází také k přesunu agresivních iontů z bodové poruchy do elektrolytu. [18]

4.2.5. Bodová koroze

Při dosažení potenciálu průrazu dochází k lokálnímu porušení oxidické vrstvy. Za bodovou korozi jsou odpovědné anionty halogenidů Cl^- , Br^- a I^- . Tyto anionty prostupují vrstvou v místě defektů a porušují elektrochemickou homogenitu povrchu. Vznikají lokální mikroanody, kolem kterých jsou větší katody pasivovaného kovu. Díky vysoké intenzitě anodické reakce dojde ke vzniku korozních poruch, tzv. pittingu. Hlubokých napadení bývá méně než těch mělkých. Schéma vzniku bodové koroze je znázorněno na obrázku 4 [8].

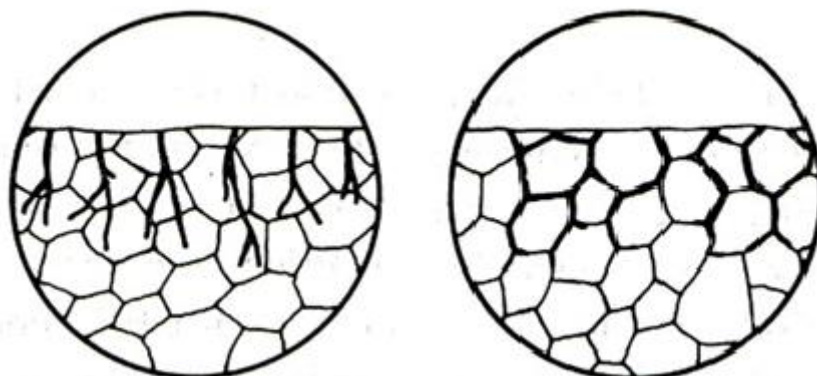


Obrázek 4: Schéma vzniku bodové koroze hliníku [8].

4.2.6. Transkrystalická a interkrystalická koroze

U transkrystalické koroze korozní síť trhlinek může procházet zrny (obrázek 5: vlevo), šíří se tedy objemem zrn a to ve všech směrech. Trhlinky vznikají zejména díky vnitřnímu napětí materiálu, spolu s působením agresivního prostředí. Tato koroze je poměrně vzácná. [17]

U koroze interkrystalické dochází k šíření po hranicích zrn (obrázek 5: vpravo). Nelze ji rozpoznat jen pouhým okem. Pronikne-li do větší hloubky kovu, může zhoršit mechanické vlastnosti.[17]



Obrázek 5: Vlevo: transkrystalická koroze a vpravo: interkrystalická koroze [17].

5. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

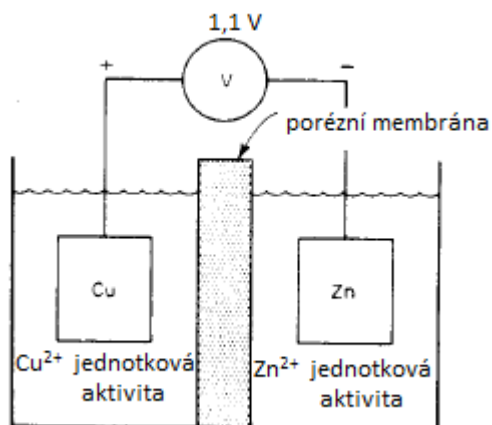
Pro ilustraci, jak funguje reverzibilní potenciálový článek, lze použít výměnnou reakci mezi zinkem a mědí dle následující rovnice [19]:



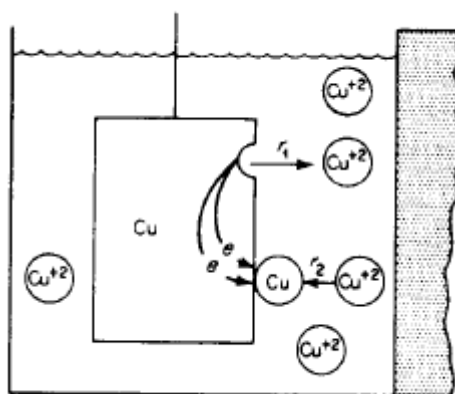
Zinková a měděná elektroda jsou v rovnováze se svými ionty [19]:



Při studiu změny volné energie této reakce, je potřeba vytvořit elektrochemický článek z těchto kovů v rovnováze s jejich ionty oddělenými porézní membránou (obrázek 6), aby nedocházelo k jejich smíchání. Ionty těchto kovů mají v roztoku v případě standardního článku jednotkovou aktivitu. Jelikož jsou tyto elektrody v rovnováze, tak rychlosti rozpouštění a depozice musí být stejné.[19]



Obrázek 6: Reverzibilní článek obsahující měď a zinek v rovnováze s jejich ionty [19].



Obrázek 7: Reverzibilní měděná elektroda[19].

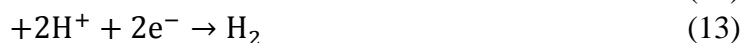
V systému (obrázek 7) jsou některé atomy mědi oxidovány na měďnaté, případně měďné ionty a také jsou tyto ionty redukovány na kovovou měď. Rovnovážné podmínky říkají, že jsou rychlosti těchto dvou jevů stejné. Podobně je tomu u zinku, vše probíhá podle výše uvedených rovnic. Jelikož se jedná o elektrody, které jsou v rovnováze, nazývají se

poločlanky. Pokud mají reaktanty jednotkovou aktivitu, jedná se o poločlanky standardní. Pokud se do tohoto obvodu zapojí voltmetr, ukáže napětí přibližně 1,1 V. Jedná se o celkový potenciál této reakce, který slouží ke stanovení volné energie.[19]

Některá z poločlankových reakcí musí být referenční. Její potenciál potom bude nulový a další poločlankové potenciály s ní budou srovnávány. Nulový potenciál byl prisouzen vodíku. Jedná se o reakci [19]:



Například u reakce mezi zinkem a vodíkovými ionty platí [19]:



Nelze však vytvořit elektrodu z vodíku, používá se inertní elektroda, platinová elektroda. Ta funguje jako podklad pro elektrochemickou reakci. Na elektrodě dochází k redukci vodíkových iontů na plynný vodík. Platinová elektroda zde nehraje roli, slouží pouze jako pevné rozhraní pro tuto reakci. Používá se nejčastěji právě elektroda z platiny díky vysoké inertnosti tohoto kovu a také snadnému pohybu elektronů na jeho povrchu. Koncentrace vodíkových iontů je jednotková a roztok je nasycený plynným vodíkem při atmosférickém tlaku. V tomto případě voltmetr naměří 0,763 V. Zinek je oproti vodíku negativní, takže je jeho potenciál roven – 0,763 V a jak již bylo zmíněno, potenciál vodíku je roven nule. Pro jinou soustavu lze nalézt standardní oxidačně-redukční (redoxní) potenciály v tabulkách. V tabulkách jsou uvažovány reaktanty rovněž o jednotkové aktivitě a podmínky odpovídají teplotě 25 °C. Ovšem pokud reaktanty nemají jednotkovou aktivitu, používá se ke zjištění potenciálu tzv. Nernstova rovnice [19]:

$$E = E_0 + 2,3 \cdot \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}}, \quad (15)$$

kde E je poločlankový potenciál, E_0 je standardní elektrodový potenciál, R je univerzální plynová konstanta, T je absolutní teplota v Kelvinech, n je počet elektronů systémem vyměněných, F je Faradayova konstanta ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), a_{oxid} a a_{red} jsou aktivity oxidované a redukované formy.[19]

Pro to, aby reakce běžela, je důležitá změna volné (Gibbsovy) energie. Tato změna říká, zda daná reakce poběží spontánně či nikoliv. Změnu této energie získáme ze vztahu [19]:

$$\Delta G = -nFE, \quad (16)$$

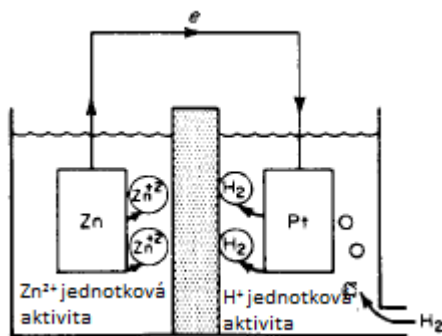
kde ΔG je změna volné energie, n je počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta a E značí potenciál. V každé elektrochemické reakci nejnegativnější (aktivní) poločlanky budou oxidovány, nejpozitivnější (ušlechtilé) poločlanky budou redukovány. Například u systému Cu-Zn, kde měď má redoxní potenciál roven + 0,337 V, zinek – 0,763 V. [19]

Zinek se tedy bude samovolně oxidovat a měď se bude redukovat. Redoxní potenciály jsou důležité pro určení korozního chování. Kovy, které mají negativnější potenciál než vodík, budou korodovat vlivem roztoků kyselin – neušlechtilé kovy. Ty, které mají potenciál vyšší, korozi podléhat nebudou – ušlechtilé kovy. Potenciály poločlanků se mění s koncentrací systému, proto v tomto případě je potřeba nejprve použít Nernstovu rovnici, než se bude určovat spontánnost reakce.[19]

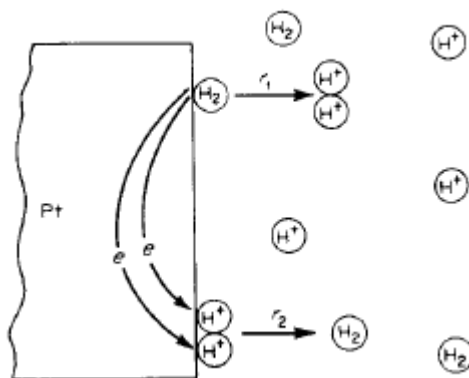
Redoxní potenciály určují nutné, nikoliv postačující kritérium koroze. Pokud je spontánní reakce ve prospěch koroze kovu, ještě to neznamená, že ke korozi bude docházet. Pokud je rychlost této reakce malá, kov se bude pasivovat. Základní podmínkou je tedy termodynamika, ta jednoznačně určí, zda koroze probíhat bude či nikoliv. Uplatnění termodynamiky na korozi se využívá ve výše zmíněných Pourbaixových diagramech. [19]

Důležitá je však také rychlost koroze, tedy její kinetika, pokud korozní systémy nejsou v rovnováze. V tomto případě totiž termodynamické výpočty nelze uvažovat. Pokud máme soustavu znázorněnou na obrázku 8, dochází k rychlému rozpouštění zinkové elektrody do roztoku a vývinu vodíku na platinové elektrodě (náznorněji na obrázku 9). Elektronů putují pomocí drátu na platinovou elektrodu, kde se spotřebují k vývinu vodíku. Zinková elektroda je anodou, kde probíhá oxidace, vodíková elektroda je katodou, kde probíhá redukce. [19]

Pokud je článek ve zkratu a oxidace a redukce probíhá na povrchu elektrody, potenciál těchto elektrod není tak velký jako v rovnovážném stavu. Tento jev se označuje jako polarizace. Rozsah polarizace je často měřen jako přepětí η . [19]



Obrázek 8: Článek obsahující reverzibilní zinkovou a vodíkovou elektrodu [19].



Obrázek 9: Vodíková elektroda [19].

6. VÝMĚNNÁ PROUDOVÁ HUSTOTA

U každé elektrody, tedy i u vodíkové elektrody, se za rovnovážných podmínek musí rychlost oxidace rovnat rychlosti redukce. Závislost elektrodového potenciálu na reakční rychlosti, odpovídá rychlosti výměny iontů reagujících na ploše 1 cm^2 za sekundu. Tato rychlost však může být lépe popsána pomocí proudové hustoty. Vztah mezi výměnnou reakční rychlostí a proudovou hustotou může být odvozen z Faradayova zákona [19]:

$$r_{\text{oxid}} = r_{\text{red}} = \frac{i_0}{nF}, \quad (17)$$

kde r_{red} a r_{oxid} jsou rovnovážné rychlosti oxidace a redukce, i_0 je proudová hustota.

Proudová hustota se mění v závislosti na kovové elektrodě. Rozsah proudové hustoty je funkcí několika proměnných. První je specifická funkce konkrétního redoxního systému, dále je důležité složení elektrod. Proudová hustota je závislá na poměru oxidovaných a redukovaných částic. Proudová hustota se stanovuje experimentálně a je vyjádřena pomocí půdorysné plochy vzorku vystavené prostředí (je tedy někdy závislá i na drsnosti povrchu). [19]

Některé hodnoty výměnných proudových hustot jsou uvedeny v tabulce 3. [19]

Tabulka 3: Výměnné proudové hustoty [19].

Reakce	elektroda	roztok	$i_0 [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Al	1 M H_2SO_4	10^{-10}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Au	1 M HCl	10^{-6}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Cu	0,1 M HCl	$2 \cdot 10^{-7}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Fe	1 M H_2SO_4	10^{-6}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Hg	1 M HCl	$2 \cdot 10^{-12}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Hg	5 M HCl	$4 \cdot 10^{-11}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Ni	1 M HCl	$4 \cdot 10^{-6}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Pb	1 M HCl	$2 \cdot 10^{-13}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Pt	1 M HCl	10^{-3}
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Pd	0,6 M HCl	$2 \cdot 10^{-4}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Sn	1 M HCl	10^{-8}
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Au	0,1 M NaOH	$5 \cdot 10^{-13}$
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt	0,1 M NaOH	$4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	Ni	0,5 M NiSO_4	10^{-6}

7. POLARIZACE

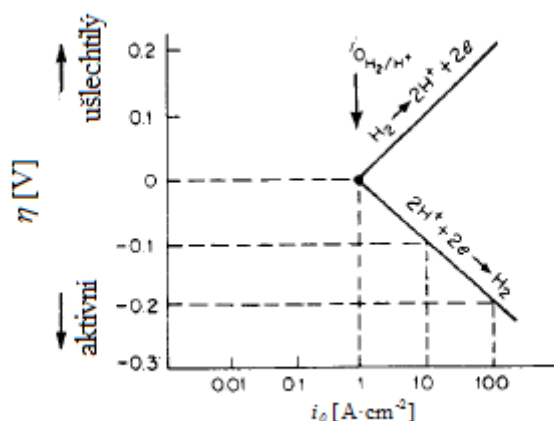
7.1. Aktivační polarizace

Aktivační polarizace může být řídicím, nejpomalejším mechanismem. Během vývoje vodíku je nejpomalejším krokem přenos elektronů nebo vznik molekul H_2 . Vztah mezi reakční rychlostí a přepětím u aktivační polarizace ukazuje Tafelova rovnice [19]:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}, \quad (18)$$

kde η_a je aktivační přepětí, β je Tafelova konstanta, i je rychlost oxidace nebo redukce.

Na obrázku 10 je znázorněna oxidace a redukce pro vodíkovou elektrodu. Hodnota Tafelovy konstanty je zde rovna 0,1 V. Reakční rychlost se mění u přepětí o jeden řád každých 100 mV. To značí, že reakční rychlost reakce je velmi citlivá na již malé změny potenciálu. Také lze vidět, že při potenciálu ušlechtilějších než je reverzibilní potenciál probíhá oxidace a naopak. Při reverzibilním potenciálu nebo při nulovém přepětí je rychlost oxidace a redukce stejná. [19]



Obrázek 10: Aktivačně-polarizační křivka pro vodíkovou elektrodu [19].

7.2. Koncentrační polarizace

Například u vývoje vodíku jsou ionty H^+ při malé redukční rychlosti u povrchu elektrody rovnoměrně rozděleny. Zatímco při velké rychlosti redukce dojde k vyčerpání iontů u povrchu elektrody. Pokud dojde k dalšímu zvyšování rychlosti, bude dosažena limitní rychlost, tedy lépe řečeno limitní difuzní proudová hustota i_L . Jedná se o maximální možnou rychlost redukce daného systému. Pro výpočet se používá vztahu [19]:

$$i_L = \frac{DnFC_B}{x}, \quad (19)$$

kde D je difuzní koeficient, C_B je koncentrace reagujících iontů ve velkém objemu roztoku, x je tloušťka difuzní vrstvy. [19]

Vztah mezi koncentrací reagujících iontů a limitní difuzní proudovou hustotou je lineární. Tloušťka difuzní vrstvy závisí na tvaru elektrody, geometrii systému a míchání, které snižuje tloušťku difuzní vrstvy. Tato vrstva je stanovena pomocí experimentálních měření. Limitní

proudová hustota může být ignorována během rozpouštění většiny kovů, protože je zde téměř neomezený příspěvek kovových atomů při rozpouštění.[19]

Pokud se uvažuje elektroda bez aktivační polarizace, potom je rovnice pro koncentrační polarizaci následující [19]:

$$\eta_c = 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right), \quad (20)$$

kde η_c je koncentrační přepětí a zbytek členů je definován v rovnici (15) a (19).

7.3. Smíšená polarizace

Celková polarizace je příspěvkem jak koncentrační, tak aktivační polarizace a platí [19]:

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c, \quad (21)$$

kde η_T je celkové přepětí.

U anodického rozpouštění není uvažována koncentrační polarizace [19]:

$$\eta_{diss} = \beta \log \frac{i}{i_0}, \quad (22)$$

kde η_{diss} je přepětí u anodického rozpouštění.

Výjimkou jsou kovy, které vykazují aktivně – pasivní chování.

U redukčních reakcí je koncentrační polarizace důležitá, pokud redukční rychlost dosáhne limitní difuzní proudové hustoty. Pro redukční reakce platí [19]:

$$\eta_{red} = -\beta \log \frac{i}{i_0} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right), \quad (23)$$

kde η_{red} je přepětí u redukčních reakcí.

Kinetika každé korozní reakce může být popsána pouze pomocí tří parametrů β , i_0 a i_L . [19]

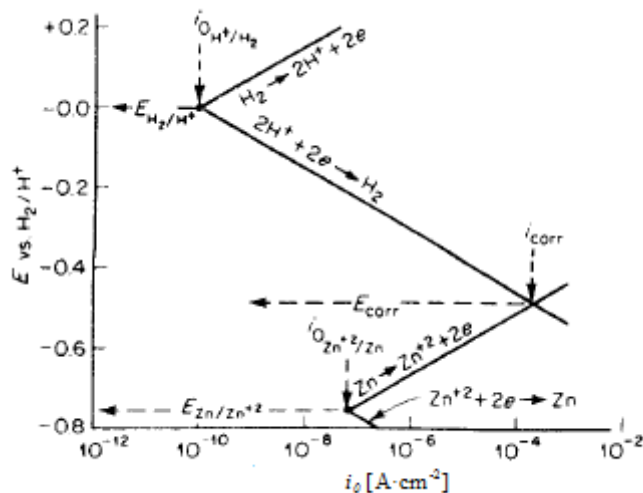
7.3.1. Teorie smíšených potenciálů

Skládá se ze dvou hypotéz [19]:

- 1) Každá elektrochemická reakce se skládá ze dvou nebo více částečných oxidačních a redukčních reakcí.
- 2) Během elektrochemické reakce nemůže docházet k akumulaci náboje. Během koroze je celková rychlost oxidace rovna celkové rychlosti redukce.

7.3.1.1. Smíšené elektrody

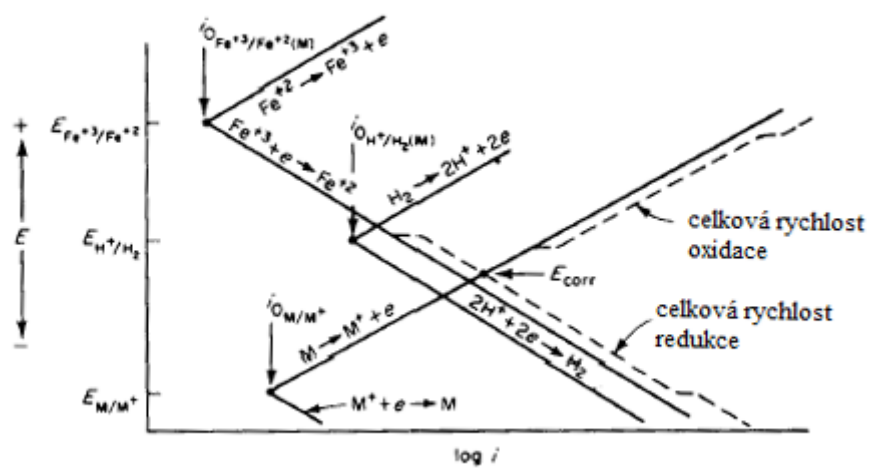
Smíšená elektroda je elektroda nebo kovový vzorek, který je v kontaktu se dvěma nebo více redoxními systémy. Například zinek ponořený v kyselině chlorovodíkové (obrázek 11), kde dochází k jeho rychlé korozi. [19]



Obrázek 11: Kinetika chování čistého zinku v kyselém roztoku [19].

Pokud je zinek v rovnováze se svými ionty, poté je měřen reverzibilní potenciál odpovídající elektrodové reakci a výměnné proudové hustotě. Pokud je uvažována reakce vodíkové elektrody probíhající na povrchu zinku za rovnovážných podmínek, je získán reverzibilní potenciál vodíkové elektrody odpovídající jiné výměnné proudové hustotě. Pokud se zinek ponoří do kyseliny chlorovodíkové obsahující zinečnaté ionty, elektroda musí odpovídat nějakému jinému potenciálu, než jsou potenciály jednotlivých složek. Zinek je výborný vodič a celý jeho povrch musí mít konstantní potenciál (když celková rychlost oxidace se rovná celkové rychlosti redukce). Pokud se tyto rychlosti rovnají, jedná se o „smíšený“ nebo korozní potenciál E_{corr} . Při rozpouštění zinku se uvolní dva elektrony, které jsou spotřebovány na vznik vodíku (je dosaženo akumulace náboje). Tomuto bodu odpovídá korozní proudová hustota i_{corr} . Pokud je známa konstanta β a výměnná proudová hustota, snadno lze získat obrázek o korozní rychlosti systému. Důležitá je v některých případech také přítomnost oxidačních činidel. Potom, pokud v systému není oxidační činidlo, je rychlost koroze dána průsečíkem polarizačních křivek redukce vodíku a rozpouštění daného kovu. Po přidání oxidačního činidla dojde k posunu korozního potenciálu a také zvýšení korozní rychlosti a snížení vývoje vodíku (v případě, že je oxidačním činidlem např. rozpuštěný kyslík, tento jev se nazývá kyslíková depolarizace).[19]

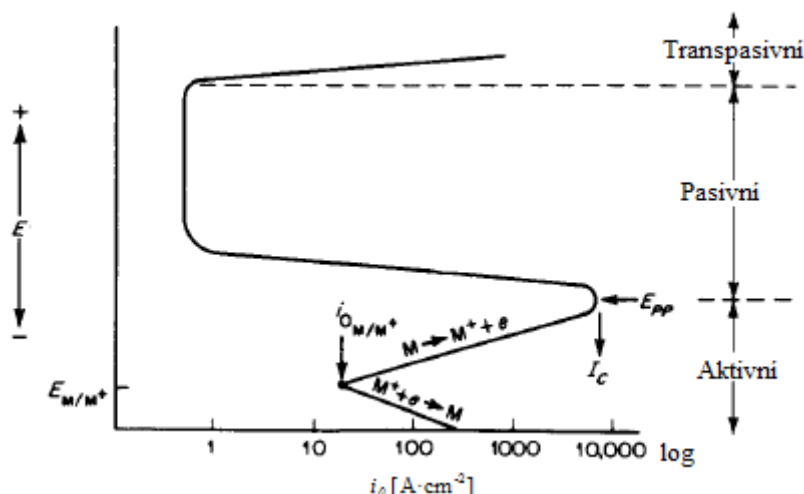
Účinek oxidačního činidla závisí na redoxním potenciálu a reakční kinetice. Přidání železitých iontů způsobí výraznou změnu díky relativně vysokému potenciálu Fe^{3+}/Fe^{2+} poločlánku a jeho relativně vysoké výměnné proudové hustotě. Chování kovu v kyselém roztoku obsahujícího železité ionty je znázorněno na obrázku 12.[19]



Obrázek 12: Chování kovu M v kyselém roztoku obsahujícího železité soli [19].

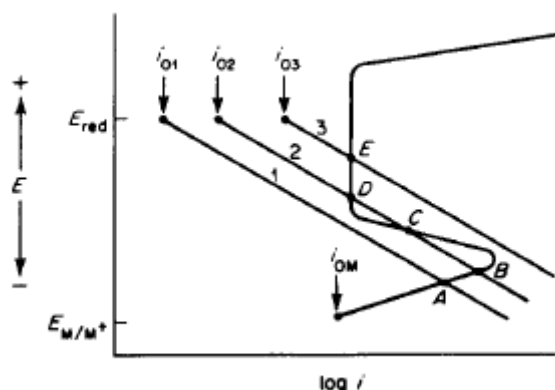
8. PASIVACE

Pasivace je ztráta chemické reaktivity za jistých podmínek prostředí. V aktivním i pasivním stavu dochází k oxidaci. V pasivním stavu je rychlost koroze malá. Často bývá snížení korozní rychlosti, doprovázející přechod z pasivního do aktivního stavu, v rozmezí řádu 10^{-4} - 10^{-6} násobku hodnoty v aktivním stavu. Pasivní stav je často nestabilní a může dojít k jeho poškození. Experimenty ukazují, že pasivace je výsledkem tvorby povrchového filmu. [19]



Obrázek 13: Typické chování aktivně-pasivního kovu při anodickém rozpouštění [19].

Kov zpočátku vykazuje chování podobné kovům, které se nepasivují. Elektrodotový potenciál je pozitivní a kov vykazuje Tafelovo chování a rychlost rozpouštění exponenciálně roste. Jedná se o aktivní oblast. U více ušlechtilých potenciálů rychlost rozpouštění klesá k nízkým hodnotám a zůstává v podstatě nezávislá na potenciálu. Kov přešel do oblasti pasivní. A nakonec u ještě více ušlechtilých potenciálů rychlost rozpouštění opět roste s rostoucím potenciálem v transpasivní oblasti. Důležitou charakteristikou aktivně-pasivního kovu je poloha maximální anodické proudové hustoty charakterizována primárním pasivačním potenciálem E_{pp} a kritické proudové hustoty pro pasivaci I_c . Pasivní kov nebo slitina vykazuje typickou esovitou křivku rozpouštění, jako je ukázáno na obrázku 13. Ukazuje také klesající rychlost rozpouštění u přechodu z aktivního do pasivního stavu. Tento pokles těsně nad primárním pasivačním potenciálem je výsledkem vytváření filmu v tomto bodě. V transpasivní oblasti, kde dochází opět ke zvýšení rychlosti rozpouštění se zvyšujícím se potenciálem, dochází ke zničení pasivního filmu při velmi vysokých potenciálech. [19]



Obrázek 14: Chování aktivně-pasivního kovu za korozních podmínek [19].

Obrázek 14 ukazuje tři možné případy, které mohou nastat, když je aktivně-pasivní kov vystaven koroznímu prostředí. Jsou zde vidět tři přímky, které značí redukční reakci, kterou je například vývoj vodíku za tři různých výměnných proudových hustot, a křivky esovitěho tvaru odpovídající kovu vystavenému koroznímu prostředí. [19]

V prvním bodě nalézáme průsečík A, který leží v aktivní oblasti a je zde velká korozní rychlost. Tento první případ je typický pro titan ve zředěné, odvzdušněné kyselině sírové nebo chlorovodíkové. Za těchto podmínek titan koroduje velmi rychle a nedochází k pasivaci. [19]

Ve druhém případě jsou patrné tři průsečíky. V těchto bodech je celková rychlost oxidace stejná, jako celková rychlost redukce. Tyto body splňují základní požadavky teorie smíšených potenciálů a to, že rychlosti si jsou rovny. Bod C je elektricky nestabilní, takže systém v tomto bodě nemůže existovat. Body B a D jsou stabilní. Bod B leží v aktivní oblasti a rychlost koroze je velká, bod D leží v pasivní oblasti, kde je rychlost koroze nízká. Tento systém může existovat buď v aktivním, nebo v pasivním stavu. Tento stav je typický pro chrom v odvzdušněné kyselině sírové nebo železo ve zředěné kyselině dusičné. Neobvyklý přechod však nastává u železa, které je poškrábáno. Zde dochází k přechodu z pasivního do aktivního stavu. [19]

Ve třetím případě je patrný pouze jeden stabilní bod E, který je v pasivní oblasti. Kov nebo slitina se spontánně pasivuje a zůstává pasivní. Korozní rychlost je velmi malá. Tento případ je žádoucí. [19]

Nejméně vyžadován je případ druhý (poškrábání značí rychlé napadení). Třetí případ je typický např. pro nerezovou ocel a titan v roztoku kyseliny obsahující oxidační činidla. [19]

Na obrázku 14 je vidět, proč je důležitá poloha maxima proudové anodické polarizační křivky. Spontánní pasivace probíhá, pokud v primárním pasivačním potenciálu rychlost katodické redukce je stejná nebo větší než anodická rychlost rozpouštění. To znamená, že kov nebo slitina se budou snadněji pasivovat, pokud mají malou kritickou anodickou proudovou hustotu a aktivní primární pasivní potenciál. Díky anodickému rozpouštění kovu nebo slitiny lze kvantitativně určit, jak snadno se pasivuje a následně určit jeho konečnou korozní odolnost. [19]

8.1. Mechanismus tvorby a zániku pasivního filmu

Pasivní filmy se vytvářejí dle logaritmického rychlostního zákona [19]:

$$L = A + B \ln t \quad (24)$$

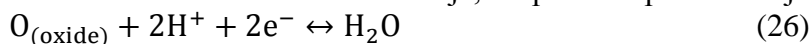
Nebo inverzního logaritmického zákona [19]:

$$\frac{1}{L} = C - D \ln t, \quad (25)$$

kde L je tloušťka filmu a A, B, C, D jsou konstanty.

První model, který se popisoval tento mechanismus, vymysleli Cabrera a Mott [20]. Tento model říkal, že film se tvoří díky transportu kationtů skrze film na rozhraní film-roztok, kde reagují s elektrolytem. Dále tvrdili, že průnik kationtů skrze film probíhá za přítomnosti vysokého elektrického pole. Síla elektrického pole je konstantní v celém filmu a je rovna ϕ/L , kde ϕ je celkové snížení potenciálu. Pro potenciostatické podmínky je ϕ konstantní a krok určující rychlost růstu filmu je uvolnění kationtů kovu z kovu do vrstvy. Energiová bariéra pro počáteční vstup kationtů do vrstvy je větší než pro následující pohyb skrze film. Potenciální energie na povrchu se snižuje díky elektrickému poli. Nejdříve si mysleli, že film roste díky pohybu aniontů skrze film na rozhraní kov-film, kde reaguje s kovem. [19]

V roce 1970 Fehlnert a Mott [21] přišli s novým modelem. Tvrdili, že difúze aniontů je odpovědná za růst filmu za předpokladu, že rychlost určující krok je uvolňování aniontů z prostředí do filmu na rozhraní film-roztok a že aktivací energie rychlosti určujícího kroku se zvětšuje s jeho tloušťkou. Hlavní námitkou k tomuto modelu je, že podle experimentů je mezifázová reakce:



natolik rychlá, že přenos aniontů z prostředí do vrstvy je rychlostí určujícím krokem. Na základě jejich experimentální práce o vzniku pasivního filmu na železe v roztoku boritanového pufru, Sato a Cohen [22] předpokládají, že při vytvoření monomolekulární oxidické vrstvy na kovu dochází ke změně pozice (rotaci) kyslíku s podkladovým kovem a může probíhat dále proces oxidace (vytvoření další monomolekulární vrstvy oxidu kovu). Tento model vyžaduje kooperativní rotaci párů kov-kyslík, která je méně a méně pravděpodobná s tloušťkou filmu. [19]

Fromhold [23] rozvinul tento model a říkal, že tento mechanismus platí i pro relativně tenké filmy. V roce 1981 Chao, Lin a Macdonald [24] rozšířili model bodových poruch na vznik a zánik pasivního filmu. Základem tohoto modelu je, že filmy jsou vysoce defektní struktury, kde defekty se rozumí vakance kationtů, vakance aniontů, elektrony a díry. Předpokladem pro různé reakce zahrnující tyto druhy defektů na rozhraní kov-film a film-roztok je, že jsou kvazi-rovnovážné. Během vzniku filmu vznikají aniontové vakance a spotřebovávají se na rozhraní kov-film a film-roztok. Podobně kationtové vakance vznikají na rozhraní film-roztok, ale jsou spotřebovávány na rozhraní kov-film. Dojde k růstu filmu dovnitř, do kovové fáze, díky pohybu aniontů skrze film. [19]

Nejvíce kontroverzním předpokladem tohoto modelu je, že síla elektrického pole ve filmu má být i za potenciodynamických podmínek konstantní a je nezávislá na tloušťce filmu a použitého napětí. Předpokládalo se, že tomu tak je, protože síla pole je dostatečně vysoká na to, aby film existoval i těsně před okamžikem dielektrického průrazu. Pole je vyrovnáváno pomocí kogenerace párů elektron-díra s každou částicí pohybujícím se příslušným směrem proti poli. Předpoklad konstantního pole se jeví být podporován poměrně nedávnou [25] impedanční analýzou pasivního filmu na niklu. [19]

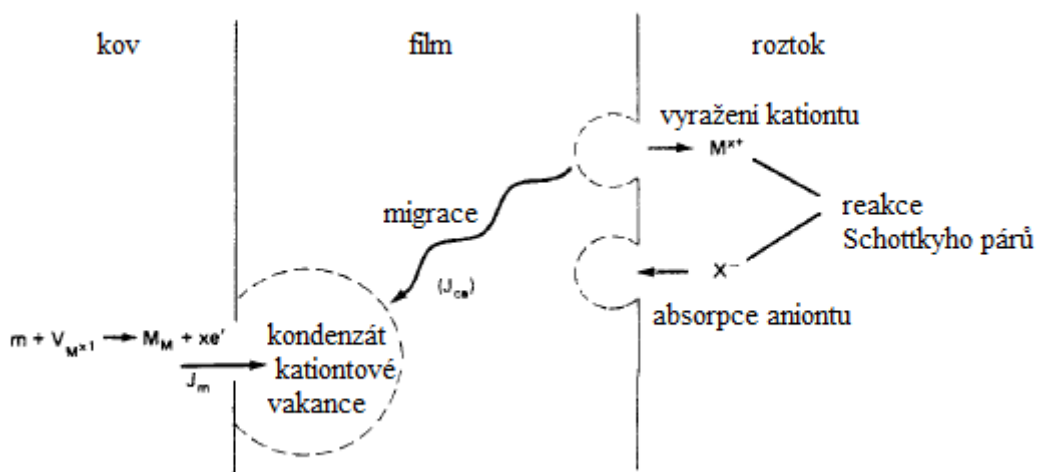
Další domněnka odlišná od těch předešlých je, že potenciálový spád skrze rozhraní film-roztok je lineární funkcí použitého napětí (V_{ext}) a pH [19]:

$$\phi_{F/s} = \alpha V_{\text{ext}} + \beta \text{pH} + \phi_{f/s}^0, \quad (27)$$

kde $\phi_{f/s}^0$ elektrodový potenciál elektrody tvořené nerozpustným korozním produktem vůči roztoku o standardní koncentraci. Použitý výraz α pro pasivní film na železe a niklu

v boritanovém a fosfátovém roztoku říká, že více než 70 % vloženého napětí projde skrze rozhraní film-roztok spíše než skrze film. Předešlé domněnky říkaly, že všechen potenciálový spád prochází přes samotný film. [19]

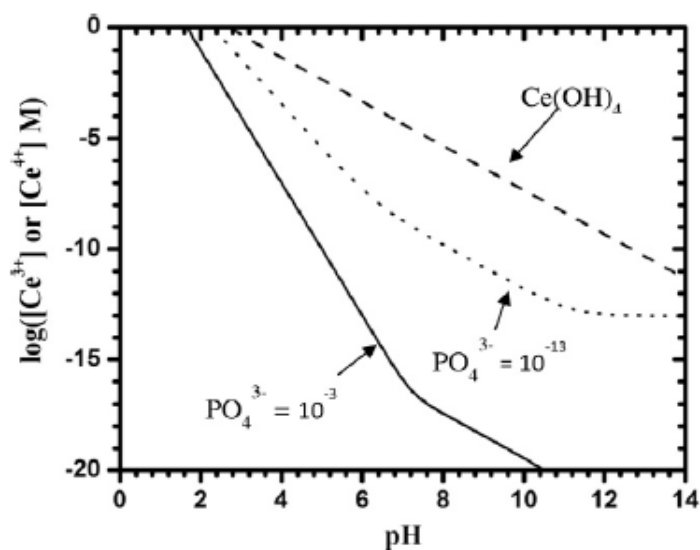
Matematický vývoj modelu bodových poruch lze zapsat pomocí integrálního zákona rychlosti. Tento model popisuje pasivní film vytvořený na železe a niklu v boritanovém a fosfátovém roztoku a znázorňuje kvantitativní popis vzniku filmu. Model vysvětluje polovodičové vlastnosti pasivního filmu, včetně fotoproudů. K zániku filmu dochází zejména v roztoku halogenidů. [26 – 27] Několik modelů vysvětlujících zánik pasivace a vznik bodové koroze zahrnuje kompetitivní ionto-adsorpční teorii, komplexně-iontovou teorii, ionto-penetrační teorii, chemicko-mechanickou teorii a model bodových poruch ([26], obrázek 15). Ke vzniku bodové koroze dochází díky hromadění kationtových vakancí a vzniku kondenzátu kationtových vakancí na rozhraní kov-film. Jakmile kondenzát dosáhne kritické velikosti, tak je mechanicky nestabilní a dojde ke vzniku bodové koroze. Posílené proudění kationtových vakancí skrze film je výsledkem absorpce chloridových iontů do vakancí iontů kyslíku na rozhraní film-roztok následovanou tvorbou Schottkyho párů, které vytváří kationtové vakance.[19]



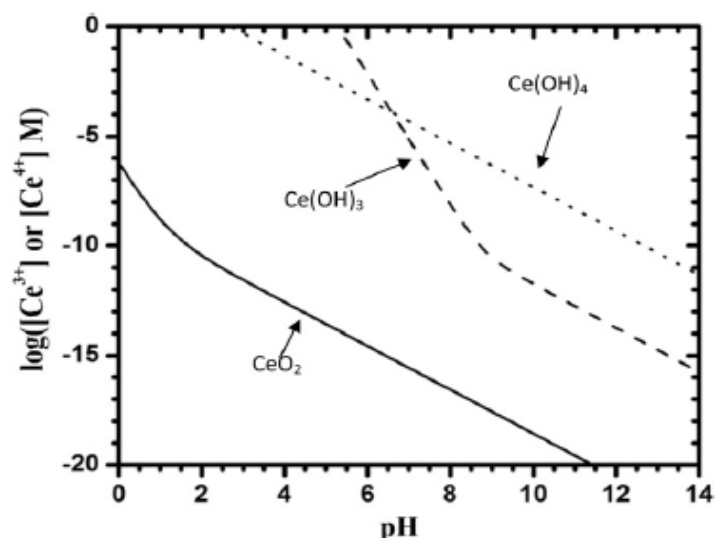
Obrázek 15: Procesy, které vedou k rozpadu pasivních filmů podle modelu bodových poruch [19].

9. SOUČASNÝ VÝZKUM

Simon Joshi a kolektiv ve své práci [29] studovali rozpouštění povlaků ceru v 0,1 M roztoku NaCl po dobu 500 hodin. Povlaky CeCCs (cerium-based conversion coatings – povlaků na bázi ceru) byly připraveny z roztoku 10 g $\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve 195 cm^3 deionizované vody. pH roztoku bylo upraveno pomocí roztoku HCl na hodnotu 2,07. Dále bylo přidáno 0,6 g želatiny (rozpuštěné ve vodě), která byla rozpuštěna ve 25 cm^3 deionizované vody a následně přidána do roztoku chloridu ceritého. Asi 2 minuty před depozicí bylo do roztoku přidáno 20 cm^3 peroxidu vodíku. Povlaky byly naneseny stříkáací pistolí. Některé z připravených povlaků byly utěsněny pomocí NaH_2PO_4 . Rozpouštění povlaků CeCCs v 0,1 M roztoku NaCl bylo sledováno pomocí UV-VIS spektroskopie při různých hodnotách pH (2; 3; 4; 5 a 5,7). Rozpouštění ceru bylo sledováno pouze v roztoku s $\text{pH} = 2$. V tomto roztoku došlo po 500 hodinách ponoru k nárůstu pH přibližně o 3 jednotky. Zvýšená hodnota pH naznačuje, že během koroze došlo k produkci hydroxidů a/nebo spotřebovávání protonů. U ostatních roztoků (s vyššími hodnotami pH) již nebylo sledováno rozpouštění ceru, proto zřejmě během koroze probíhají takové reakce, které zabraňují uvolňování ceru. Byly sestaveny diagramy rozpustností pro $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$, CeO_2 a CePO_4 (obrázek 16 a obrázek 17). Z těchto diagramů vyplývá, že $\text{Ce}(\text{OH})_3$ byl nejlépe rozpustný a CeO_2 byl nejméně rozpustný. Na základě této analýzy, bylo zjištěno, že deponované povlaky obsahují převážně onen nejméně rozpustný CeO_2 . Utěsněné povlaky obsahovaly CePO_4 , který je více rozpustný než CeO_2 . U uzavřených povlaků tedy zřejmě bude docházet k lepšímu uvolňování ceru. Mimořádně nízká rozpustnost sloučenin ceru naznačuje, že CeCCs povlaky chrání slitiny hliníku proti korozi jinými mechanismy než rozpouštěním a migrací ceru.



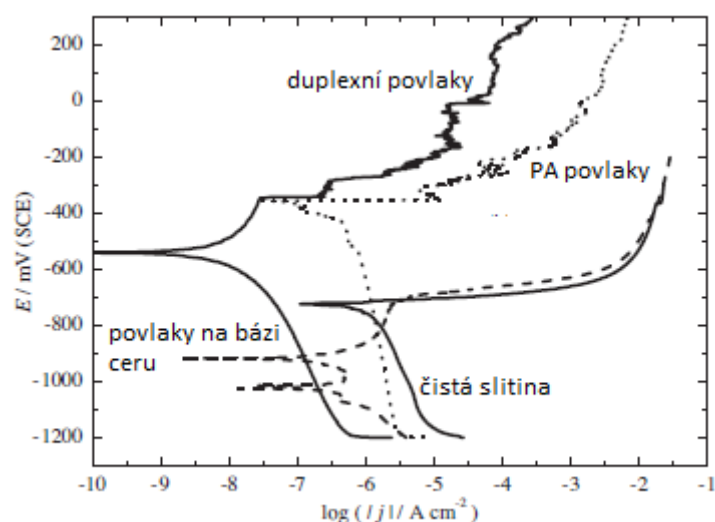
Obrázek 16: Graf rozpustnosti jako funkce pH pro sloučeniny CeO_2 , $\text{Ce}(\text{OH})_3$ a $\text{Ce}(\text{OH})_4$ [28].



Obrázek 17: Rozpustnost CePO_4 jako funkce pH o dvou různých koncentracích PO_4^{3-} .

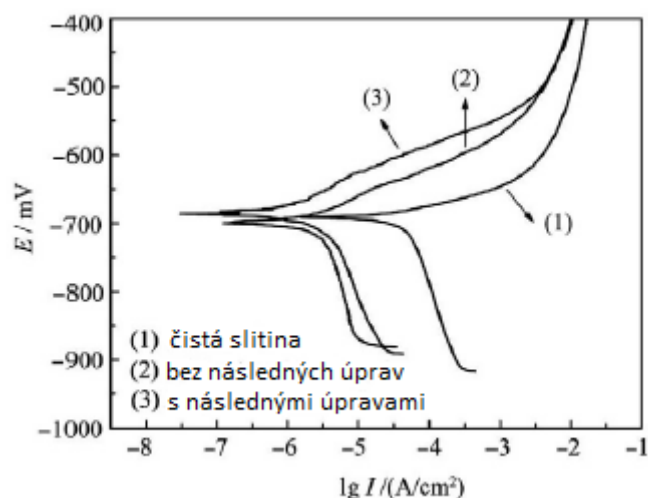
Pro porovnání byla přidána křivka rozpustnosti Ce(OH)_4 [28].

Johansen a kolektiv ve své práci [29] zkoumali konverzní povlaky na bázi ceru, polyanilinové (PA) povlaky a duplexní ochranné povlaky na hliníkové slitině AA6063. K experimentu bylo použito provzdušněného 3,5% roztoku NaCl. U všech testovaných povlaků došlo k posunu korozního a pittingového potenciálu k pozitivnějším hodnotám (obrázek 18), což značí dobrou korozní ochranu. U duplexních povlaků došlo k posunu o 183 až 417 mV vs. SCE (saturated calomel electrode: nasycená kalomelová elektroda) vzhledem k neošetřené hliníkové slitině. Z analýz vyplynulo, že duplexní povlaky jsou účinnější než jednotlivé zkoumané povlaky následovně: povlaky na bázi ceru < povlaky na bázi PA < duplexní povlaky. U duplexních povlaků dochází rovněž k poklesu korozní proudové hustoty, korozní rychlost tedy rovněž klesá. Totéž prokázaly testy v solné mlze, testy přilnavosti, světelná mikroskopie (LM) a rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Mechanismus protikorozní ochrany u duplexních povlaků se skládá ze dvou částí. Za prvé, povlak ceru má bariérový efekt a za druhé vodivý polymer představuje anodickou ochranu spojenou s bariérovým efektem. Povlaky na bázi ceru zlepšují přilnavosti PA filmů na povrchu slitiny AA6063.



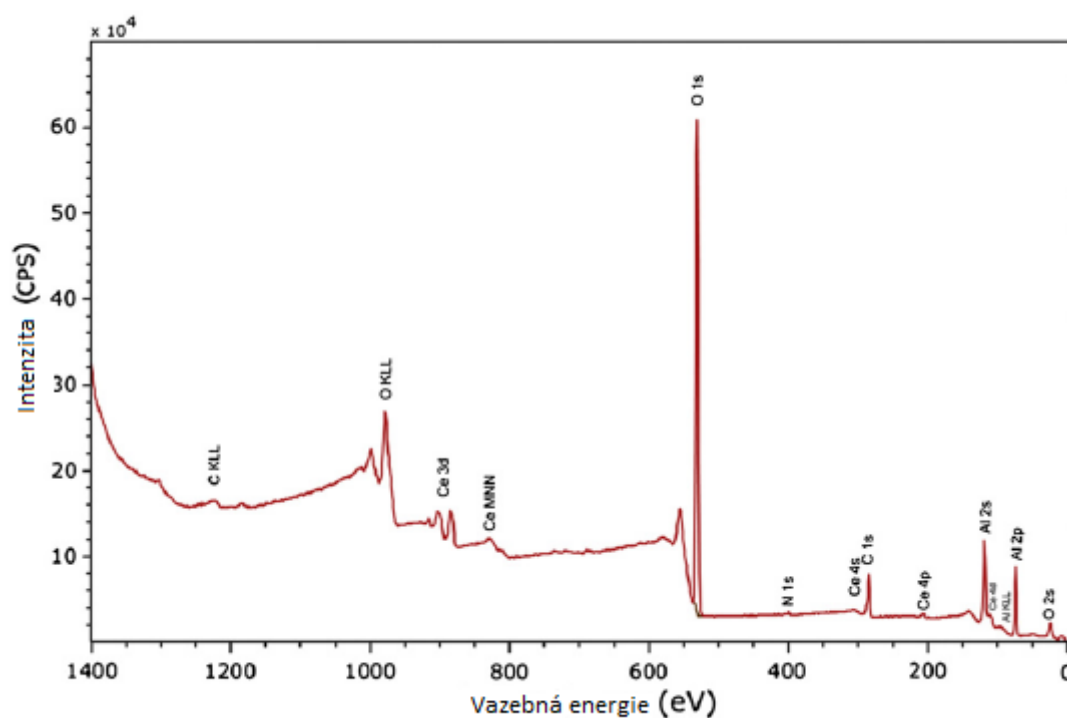
Obrázek 18: Polarizační křivky pro hliníkovou slitinu AA6063 s rozdílnými povlaky v provzdušněném 3,5hmot.% roztoku NaCl [29].

Song Dong a kolektiv ve své práci [30] zkoumali konverzní povlaky na bázi ceru vytvořené na Al-Li slitině 2195 s a bez následných úprav v 3,5% roztoku NaCl. Byla zkoumána rovněž korozní ochrana a morfologie povrchu. K posouzení morfologie bylo použito SEM a chemické složení bylo charakterizováno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Korozní chování a konverzní povlaky byly hodnoceny pomocí potenciodynamických polarizačních křivek. Bylo zjištěno, že konverzní povlak s následnou úpravou vykazuje lepší korozní odolnost než čistá slitina a slitina se samotným povlakem ceru. Následnými úpravami tedy došlo ke zlepšení kvality povrchu. Na základě XPS byl konverzní povlak složen zejména z CeO_2 , Ce_2O_3 , Ce-OH a malého množství MoO_3 a MoO_2 . Povlaky bez následné úpravy obsahovaly hluboké a široké trhliny a povlak vykazovaly morfologii tzv. „suchého bláta“. Pokud byla použita následná úprava, povlaky byly hladké a jednotné, kromě občasné trhlinky. Došlo také k poklesu proudové hustoty a hodnota potenciálu se posunula k pozitivnějším hodnotám (obrázek 19).



Obrázek 19: Polarizační křivky pro Al-Li slitinu 2195[30].

Sánchez-Amaya a kolektiv ve své práci [31] popisují analýzu konverzních povlaků na bázi ceru na hliníkové slitině AA5083 pomocí teplotní aktivace a za optimálních procesních podmínek. K výzkumu bylo použito SEM s energiově-disperzní spektroskopií (EDS), XPS, Augerovy elektronové spektroskopie (AES) a naprašování Ar^+ . Jedná se o první práci, která se zabývá zkoumáním konverzních povlaků na bázi ceru na Al-Mg slitinách s teplotní aktivací pomocí těchto technik. Pomocí SEM a EDS (později došlo k prokázání i pomocí XPS) byly detekovány heterogenní vrstvy tvořené směsí Al_2O_3 a $\text{Al}(\text{OH})_3$ na matrici. Rovněž je patrná řada ostrůvků ceru v oblasti katodických intermetalických fází. Pomocí metod XPS (obrázek 20) a AES bylo prokázáno složení vnější vrstvy – jednalo se o směs 70 % Ce^{3+} a 30 % Ce^{4+} . I když pouze Ce^{3+} sloučeniny byly detekovány na vnitřní straně povlaku před naprašováním, nelze vyloučit ani redukci Ce (IV) na Ce (III) díky Ar^+ paprsku. Co se týká složení vrstvy Al_2O_3 , tak vnější vrstva je složena z hydroxidů hliníku a/nebo oxohydroxidů (bayerit $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ a/nebo boehmit $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$). Po naprašování byly detekovány pouze oxidy hliníku (korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a/nebo kubický $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), nebyly přítomny ani ionty hořčíku. Konverzní povlaky tedy mají podobnou strukturu jako ty, které byly popsány v literatuře u jiných slitin hliníku.

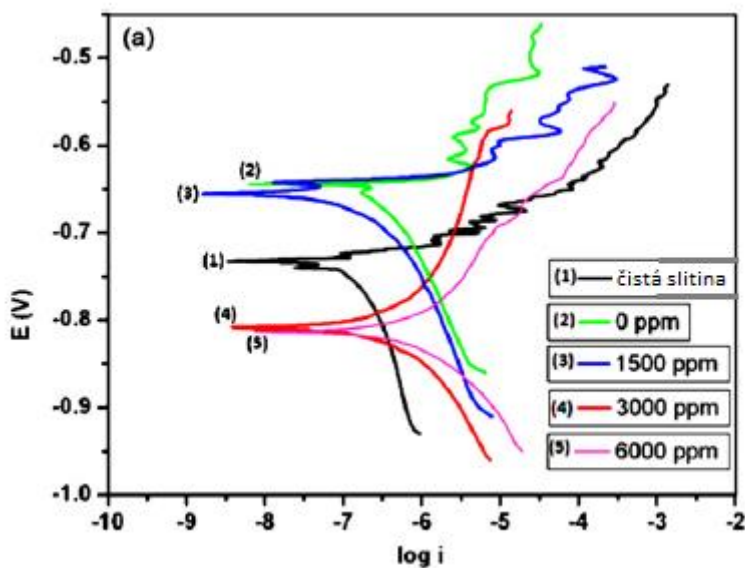


Obrázek 20: XPS spektrum konverzního povlaku na bázi ceru na slitině AA5083[31].

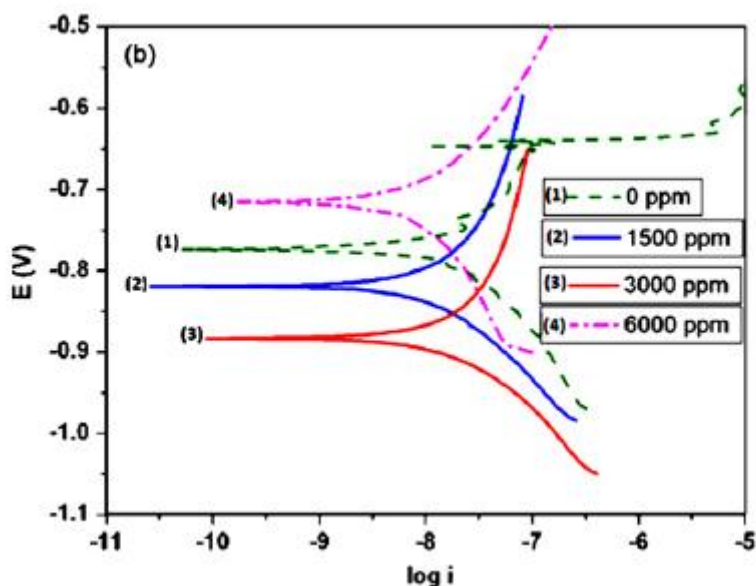
Paussa a kolektiv ve své práci [32] zkoumali sol-gel povlaky na slitině AA6060, které jsou možnou alternativou místo používání karcinogenních chromanů. ZrO_2 na této bázi může poskytnout dobrou korozní ochranu, ovšem nedochází u něj na rozdíl od chromátových povlaků k samoregeneraci, proto byl přidán $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Samotná struktura ZrO_2 na bázi sol-gelu neobsahuje totiž druhy schopné obnovit bariérové vlastnosti při výskytu defektů v povlaku. Po přidání $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ k solu obsahujícímu metalo-organický prekurzor zirkonia, byl vytvořený povlak jednotný a bez defektů. Vzniklý film byl bezbarvý a pokrýval celý povrch. Kritickými oblastmi byly dutiny vzniklé mořením, ovšem docházelo rovněž k jejich potažení filmem. Po přidání dusičnanu do solu se zvýšila jeho viskozita a inhibované vrstvy byly tlustší než ty neinhibované. Povlak sestávající z vrstev obsahujících cer vykazuje podobnou morfologii jako u neinhibovaných systémů. UV-VIS analýza potvrdila přítomnost ceru

v podobě iontů v poměru 10/90. Analýza pomocí optické emisní spektroskopie s doutnavým výbojem (Glow discharge optical emission spectroscopy, GDOES) prokázala, že během ponoření slitiny do roztoku dochází k bobtnání povlaků a více k němu dochází při vyšší koncentraci ceru v povlaku. Bylo rovněž dokázáno, že dochází k pohybu ceru k povrchu hliníku. Byly vytvořeny tři typy vzorků: neinhibovaný ze tří vrstev ZrO_2 , inhibovaný systém ze dvou vrstev ZrO_2 se střední vrstvou s přísadou $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a inhibovaný systém ze dvou vrstev obsahujících $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ s horní vrstvou ZrO_2 . U neinhibovaného systému se uplatňuje silný bariérový efekt díky pasivnímu chování AA6060 se třemi vrstvami ZrO_2 . Bariérová vlastnost sol-gelů je ovlivňována inhibovanými vrstvami. Inhibované systémy nejsou schopny zaručit stejnou bariérovou ochranu pomocí sol-gel systémů bez ceru. Měřením impedance bylo zjištěno, že postupné zhoršování korozního chování ZrO_2 může být zlepšeno pouze po přidání $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ do původního solu. Ke zlepšení korozního chování dochází díky iontům ceru pohybujících se směrem ke kovovému substrátu, jak dokládá GDOES měření.

Lakshmi a kolektiv ve své práci [33] zkoumali nanokompozitní povlaky na bázi systému sol-gel na slitině AlClad/AA2024. Povlaky byly připraveny užitím solu získaného hydrolýzou a kondenzací methyltriethoxysilanu a koloidního SiO_2 . Jako inhibitor byl přidán $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ pro zvýšení korozní ochrany. Povlaky byly nanášeny pomocí rozprašování. Díky optimalizaci podmínek vznikl hladký, homogenní film bez trhlin, s dobrou přilnavostí a se skvělými protikorozními vlastnostmi. Odolnost vůči korozi byla ovlivněna koncentrací ceru v povlaku. Chemické složení a mikrostruktura povlaků byly zkoumány pomocí EDS a autoemisní rastrovací elektronové mikroskopie (FESEM). Vliv koncentrace dusičnanu na korozní ochranu byl vyhodnocován pomocí potenciodynamických polarizačních křivek (obrázek 21 a obrázek 22), které ukázaly zvyšování korozního proudu s koncentrací ceru díky snížené bariérové vlastnosti. Dále bylo užito elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a testu v solné vlze. Povlak s přidavkem dusičnanu vykazoval větší korozní odolnost než bez jeho přidání. Povlaky dopované 0,6 % $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ poskytují lepší ochranu po delším ponoření do roztoku NaCl díky inhibičnímu působení Ce^{3+} . Provedením EDS analýzy na potaženém substrátu po zkoušce v solné mlze po dobu 1000 h byla potvrzena přítomnost ceru v povlaku.



Obrázek 21: Polarizační křivky povlaků sol-gelu s přidavkem $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ po dobu 1 h ponořené v roztoku 3,5% NaCl [33].



Obrázek 22: Polarizační křivky povlaků sol-gelu s přidavkem $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ po dobu 168 h ponořené v roztoku 3,5% NaCl [33].

Živković a kolektiv ve své práci [34] zkoumali CeCCs povlaky na hliníkové slitině AA6060 ponořením do vodného roztoku CeCl_3 a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ s přidavkem H_2O_2 při pokojové teplotě a následnou úpravou ve vyhřívaném fosfátovém roztoku, který zlepšil kvalitu povlaků. Jedná se o perspektivní náhradu za konverzní chromátové povlaky (CCCs). Byl zkoumán vliv dusičnanů a chloridů na vlastnosti samotného CeCCs povlaku nebo jako konverzní vrstvy pro svrchní polyesterový povlak. Ponořením slitiny do roztoku chloridů vznikl nehomogenní povlak s viditelnými trhlinami. Povlak z roztoku dusičnanů byl více homogenní a bez trhlin. Konverzní povlaky na bázi ceru byly potaženy polyesterovým povlakem tloušťky od 60 μm a byly uměle vytvořeny kruhové defekty o průměru 0,8 mm k rychlejšímu posouzení odlišností mezi předúpravami. K porovnání byl použit systém CCCs s předúpravami. Korozní vlastnosti byly zkoumány v 0,5 M roztoku NaCl pomocí EIS k posouzení kinetiky korozního procesu a odhadu doby trvání ochrany proti korozi, zatímco přilnavost byla měřena pomocí NMPR (N-methyl—pyrrolidin) a odtrhových zkoušek. Ukázalo se, že ponor do roztoku chloridů nabízí lepší korozní ochranu než ponor do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Toto tvrzení platí pro samotný povlak ceru na slitině AA6060. Na druhou stranu bylo prokázáno, že CeCCs povlaky v kombinaci s polyesterovým povlakem a ponorem do dusičnanu vykazovaly lepší ochranu než s předúpravou v roztoku chloridů. Byla zjištěna dobrá přilnavost polyesterového povlaku nezávisle na zvolené předúpravě povrchu hliníku.

Hinton a kolektiv [35] navrhli použití bezproudých konverzních povlaků na hliníkových slitinách z roztoků, které obsahují soli prvků vzácných zemin. V této práci Hinton a spolupracovníci [36,37] zkoumali použití sloučenin lanthanoidových prvků jako konverzních povlaků na různých hliníkových slitinách. Oxidy prvků vzácných zemin zajišťují efektivní korozní ochranu. Řídí katodické reakce související se zvýšením pH v důsledku redukce kyslíku lokalizovaným srážením hydroxidů kovů. Ze sloučenin prvků vzácných zemin cer vykazuje maximální účinnost ochrany proti korozi. Důležitým důvodem vyšší účinnosti ceru proti korozi je vznik Ce^{+IV} , které mohou být vytvořeny v prostředí s vysokým pH. [38]

Aldykewicz a kolektiv [39] uvádí, že inhibice koroze díky CeCl_3 přidanému do roztoku NaCl souvisí se vznikem vrstvy bohaté na cer na měděných katodických místech na povrchu hliníkové slitiny AA2024.

Mishra a kolektiv[40] zkoumali inhibiční účinek LaCl_3 a CeCl_3 přidaných do roztoku NaCl proti korozi hliníkové slitiny AA2014 a došli k závěru, že pro všechny koncentrace, které studovali, CeCl_3 byl nejlepší inhibitor koroze.

Decroly a Petitjean [41] uplatnili konverzní povlaky ceru na hliníkové slitině AA6082. Studovali vliv předúpravy a pozorovali, že přidáním malého množství CuCl_2 jako katalyzátoru se zlepšuje přilnavost konverzních povlaků ceru.

Salazar – Banda a kolektiv [42] zkoumali protikorozní účinnost povlaků na bázi ceru připravených metodou sol - gel. Ukázalo se, že přímé použití keramických povlaků na bázi ceru vytvořených touto metodou na substrátu AA7075 vytváří vysoce účinnou protikorozní vrstvu. Elektrochemické experimenty a analýzy mikrostruktury prokázaly, že ochranné vrstvy na bázi ceru jsou velmi účinné pro pasivaci povrchu slitiny, fungují jak aktivní, tak pasivní bariéra pro ochranu proti korozi.

10. CÍLE PRÁCE

Cílem bakalářské práce je shrnutí výsledků výzkumu konverzních povlaků na slitinách hliníku a zdůraznění systémů na bázi ceru a výzkumu pomocí potenciodynamických měření. Jednotlivé části dané problematiky jsou shrnuty v následujících bodech:

- Hliníkové slitiny a jejich korozní odolnost
- Současné možnosti užití konverzních povlaků
- Povlaky na bázi ceru
- Principy výzkumných metod s užitím potenciostatu

11. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

11.1. Použité chemikálie

Aceton (min 99,98%, Lach:ner),
destilovaná (deionizovaná) voda (FCH VUT v Brně),
ethanol (min. 96%, Lihovar Kolín),
kyselina chlorovodíková (min. 35%, Lach:ner),
kyselina sírová (96%, Lach:ner),
kyselina fluorovodíková (38-40%, Lach:ner),
heptahydrát chloridu ceritého (čistý, Sigma-Aldrich),
peroxid vodíku (30,7%, Lach:ner),
chlorid sodný (čistý, DORAPIS),
kyselina dusičná (65%, Lach:ner).

11.2. Použitý materiál

Použitým materiálem byla slitina ASTM 2024-F a ASTM 2024-T3 (AlCu_4Mg_1). K dispozici byly dva obdélníkové pláty, kdy jedna ze slitin byla bez tepelné úpravy (dále jen slitina A) a druhá byla s tepelnou úpravou – rozpouštěcí žíhání, přirozené stárnutí (dále jen slitina B). Normované i skutečné složení slitin udává tabulka 4.

Dalším použitým materiálem byl pozinkovaný ocelový plech, který sloužil k ověřovacímu měření na potenciostatu. Zinkový povlak byl připraven galvanicky a jeho tloušťka činila cca 30 μm . [43]

Tabulka 4: Normované a skutečné složení slitin ASTM 2024-F a ASTM 2024-T3 [44].

Prvek	normovaný obsah prvků	slitina A	slitina B
Měď	3,8 – 4,9 hm. %	6,0 hm. %	5,1 hm. %
Hořčík	1,2 – 1,8 hm. %	1,3 hm. %	1,5 hm. %
Mangan	0,3 – 0,9 hm. %	0,6 hm. %	0,5 hm. %
Křemík	méně než 0,5 hm. %	0,2 hm. %	0,2 hm. %
Železo	méně než 0,5 hm. %	0,3 hm. %	0,3 hm. %
Zinek	méně než 0,25 hm. %	-	-
Titan	méně než 0,15 hm. %	-	-
Chrom	méně než 0,10 hm. %	-	-
Doprovodné prvky	každý méně než 0,05 hm. % celkem méně než 0,15 hm. %	-	-
Hliník	90,7 – 94,7 hm. %	91,5 hm. %	92,4 hm. %

11.3. Zkoumání povrchu čisté slitiny A a slitiny B pomocí světelného mikroskopu (LM) a rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM)

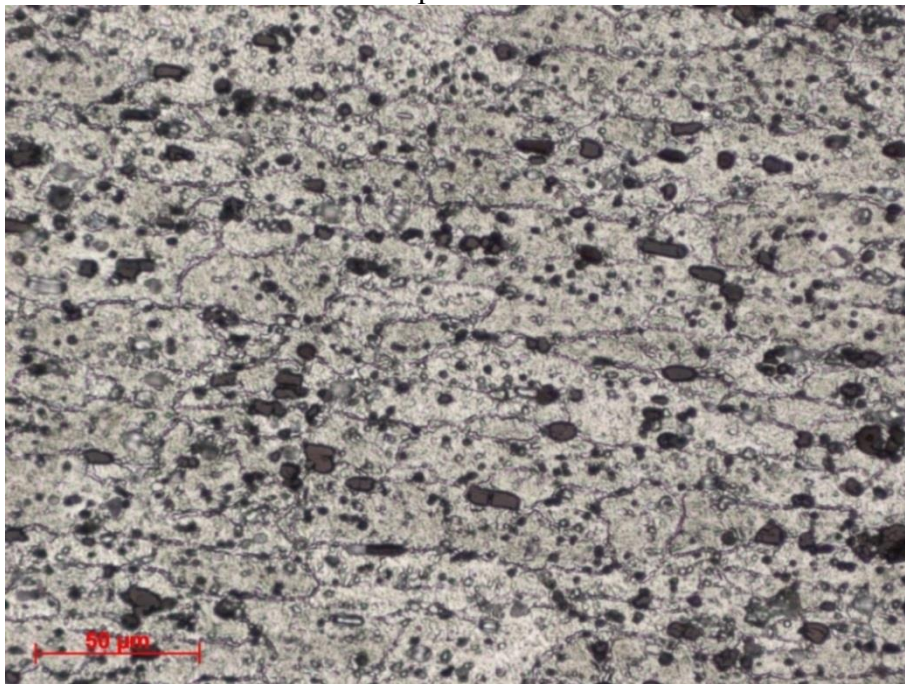
11.3.1. Příprava vzorků a leptadla

Studované vzorky byly nejdříve nastříhány pomocí nůžek na plech na rozměry 20,0 × 20,0 × 1,2 mm.

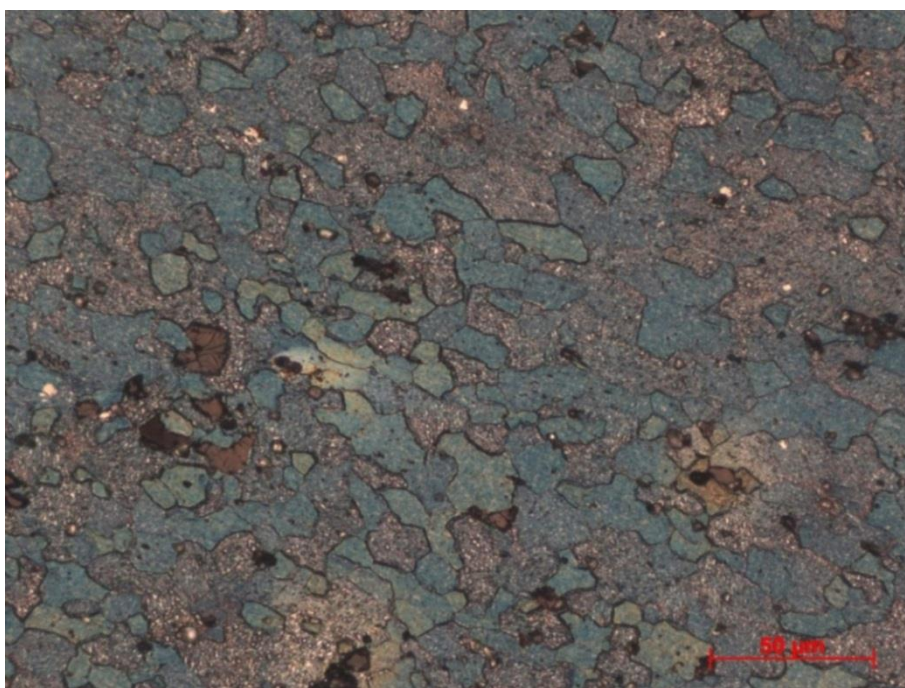
Poté byly vzorky rozřezány pomocí metalografické pily Discotom-6 (Struers). Následně byly vloženy do automatického lisu Citopress-10 (Struers) a zalisovány do bakelitové směsi Condufast (Struers). Vzniklé tablety byly broušeny pomocí brusných kotoučů o zrnitosti 60,

220, 600 a 1200 (smáčedlem byla voda). Následně byly vzorky leštěny na leštícím plátně s diamantovou pastou o zrnitosti 1 μm (smáčedlem byl ethanol). Pro vzorky A a B bylo použito leptadlo Dix a Keller [45] o složení: 1,0 cm^3 HF, 1,5 cm^3 HCl, 2,5 cm^3 HNO_3 , doplněno destilovanou vodou na 100 cm^3 .

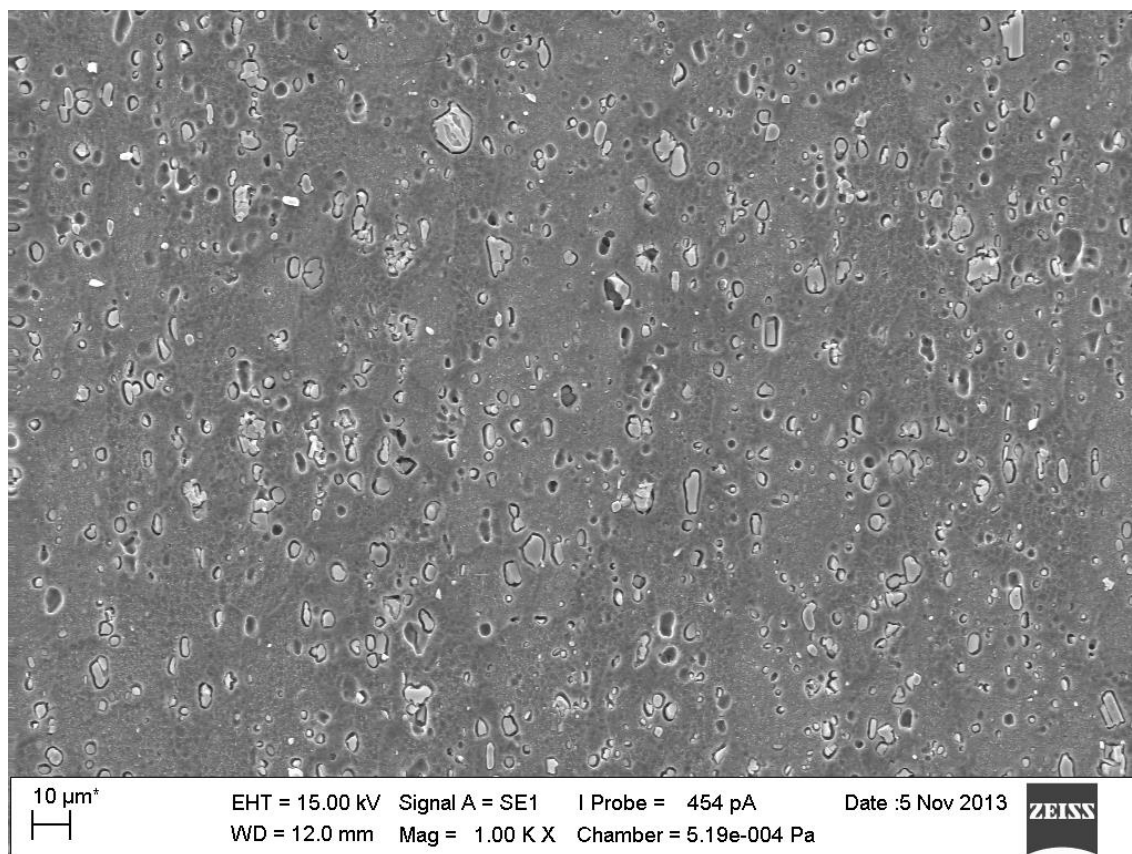
Jako ideální doba leptání se pomocí světelného mikroskopu ZEISS AXIO OBSERVER jevil čas 30 sekund. Po nafocení vzorků na světelném mikroskopu, byly vzorky zkoumány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS10.



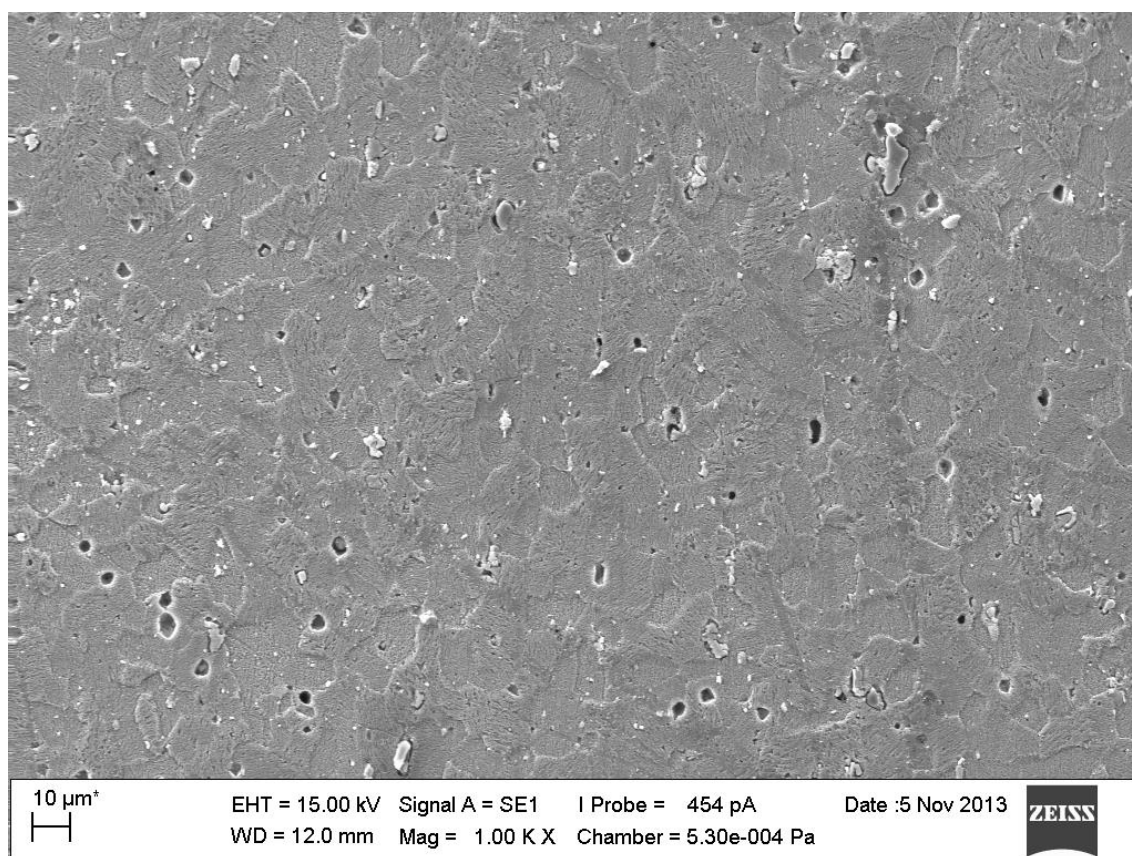
Obrázek 23: Struktura povrchu čisté slitiny A po 30 s ponoru v leptadle Dix a Keller, (LM), zvětšeno 500x. Na obrázku jsou vidět světlé oblasti tuhého roztoku $\alpha\text{-Al}$, kulaté fáze Al_2Cu a obdélníkové fáze $\text{Al}_{63}\text{Cu}_9\text{Fe}_{12}\text{Mn}_{11}$.



Obrázek 24: Struktura povrchu čisté slitiny B po 30 s ponoru v leptadle Dix a Keller, (LM), zvětšeno 500x. Intermetalické sloučeniny jsou méně dispergovány než v předchozím případě.



Obrázek 25: Čistá slitina A zobrazena pomocí SEM, zvětšeno 1000x.



Obrázek 26: Čistá slitina B zobrazeno pomocí SEM, zvětšeno 1000x.

11.4. Seznámení s přístrojem potenciostat/galvanostat

K měření byl použit potenciostat/galvanostat BioLogic VSP-300 (obrázek 27), který se nalézá na FCH VUT v Brně. Pro měření bylo využito dvou sad vzorků dvou výše zmíněných slitin – 6 kusů slitiny A a 6 ks slitiny B pro 0,001M roztok H_2SO_4 a dále bylo použito 6 ks slitiny A a 6 ks slitiny B pro 0,005M roztok H_2SO_4

Dále bylo využito galvanicky připraveného pozinkovaného ocelového plechu, protože povrch tohoto povlaku je homogenní, reaktivní, bez výraznější schopnosti pasivace a tudíž vhodný pro ověřovací potenciodynamická měření. U pozinkovaného plechu byly využity stejné roztoky – pro 0,001M roztok H_2SO_4 a 0,005M roztok H_2SO_4 .

11.4.1. Příprava vzorků

11.4.1.1. *Příprava vzorků slitiny A a slitiny B*

Vzorky byly nastříhány na rozměry $25,0 \times 25,0 \times 1,2$ mm pomocí nůžek na plech. Nerovnosti byly vyrovnány pomocí svěráku. Poté byly všechny vzorky broušeny na metalografické brusce firmy MTH Kompakt 1031. Broušení bylo prováděno pomocí brusných kotoučů o zrnitosti 60, 220, 320, 600 a 1200. Poté byly vzorky odmaštěny v acetonu po dobu pěti minut a následně vysušeny teplým vzduchem.

11.4.1.2. *Příprava vzorků pozinkovaného ocelového plechu*

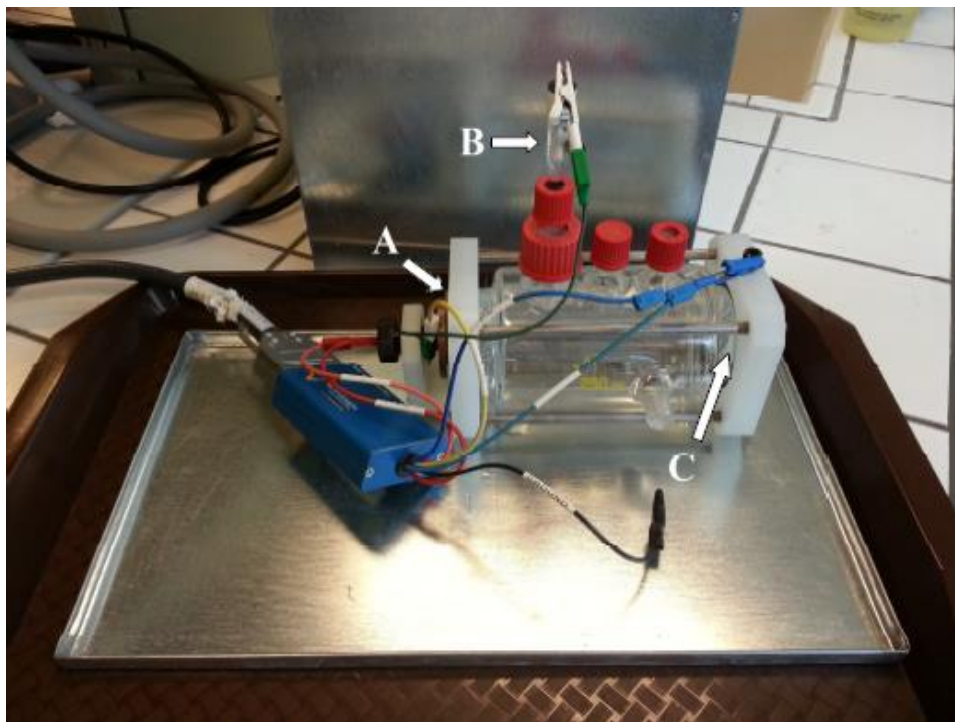
Vzorky byly nařezány pomocí metalografické pily Discotom-6 na rozměry $20,0 \times 20,0 \times 1,0$ mm. Poté byly pomocí pinzety ponořeny na 10 s do 0,025 M roztoku HCl, aby došlo k odstranění zoxidované vrstvy zinku z povrchu.

11.4.2. Samotné měření

Měření bylo provedeno pomocí potenciodynamických křivek s využitím katodické polarizace vycházející z metody cyklické voltametrie (CV) v programu EC-Lab. Rychlost měření byla $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ z hodnoty E_{ust} (neboli E_{corr}) na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} . Použito bylo tříelektrodové zapojení vzorku, kde jako pracovní elektroda (WE – working electrode) sloužily přichystané vzorky, jako referenční elektroda (RE – reference electrode) byla využita nasycená kalomelová elektroda (SCE – saturated calomel electrode) a pomocnou elektrodou (CE – counter electrode) byla platinová síťka. Zapojení je znázorněno na obrázku 28. Poté, co došlo k naplnění korozní cely příslušným roztokem H_2SO_4 , byly vzorky ponechány 10 minut v kontaktu s korozním prostředím, aby došlo k ustálení. Následně začal být měřen korozní proud i_{corr} . Proudový rozsah (I range) byl u všech měření nastaven na Auto.



Obrázek 27: Potenciostat/Galvanostat VSP-300 od firmy BioLogic s korozní celou: A – potenciostat, B – korozní ceta, C – Faradayova klec [46].



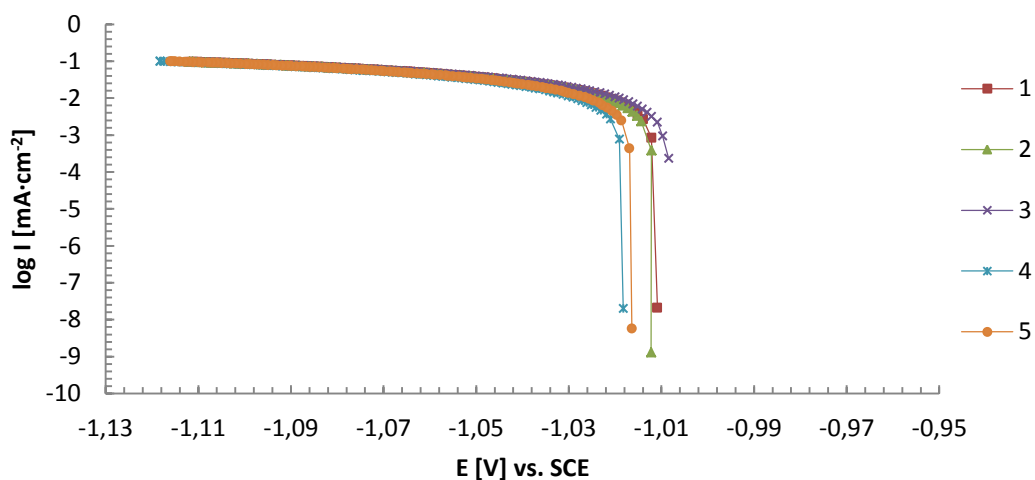
Obrázek 28: Zapojení korozní cely při potenciodynamických měřeních: A – pracovní elektroda, B – referenční elektroda (SCE), C – platinová síťka[46].

Výsledky potenciodynamických měření

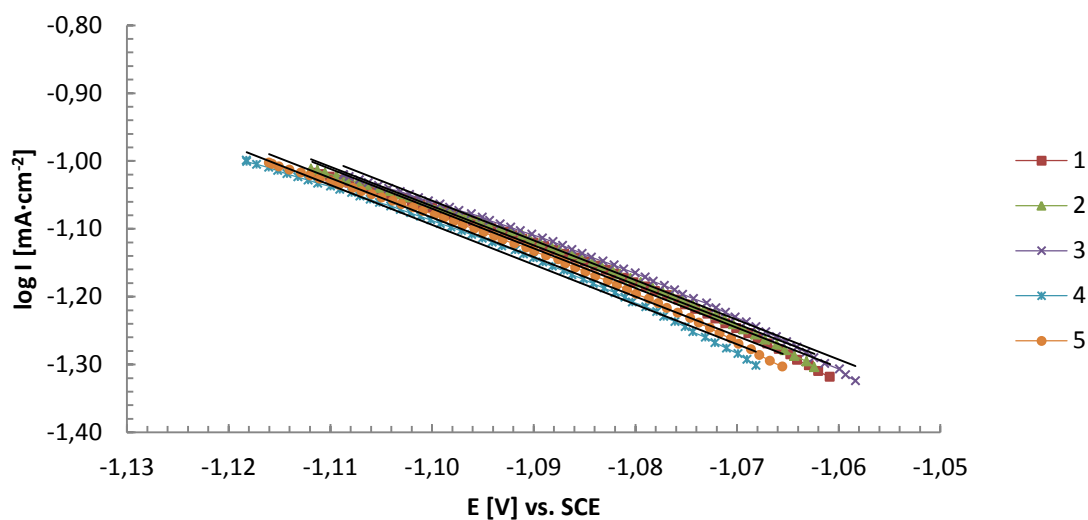
Na dalších stránkách následuje souhrn experimentálních výsledků. Členění všech stránek je stejné. První graf znázorňuje katodické křivky, na druhém grafu je pouze výřez lineární oblast, tzv. Tafelova oblast. Následuje tabulka lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 a v poslední tabulce jsou uvedeny korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

Pozinkovaný ocelový plech v 0,001 mol·dm³ roztoku H₂SO₄

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 5: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -5,8506 E - 7,5059$	0,9912
2	$\log I = -5,8032 E - 7,4498$	0,9917
3	$\log I = -5,8632 E - 7,5077$	0,9909
4	$\log I = -5,8729 E - 7,5542$	0,9914
5	$\log I = -5,8287 E - 7,4950$	0,9914

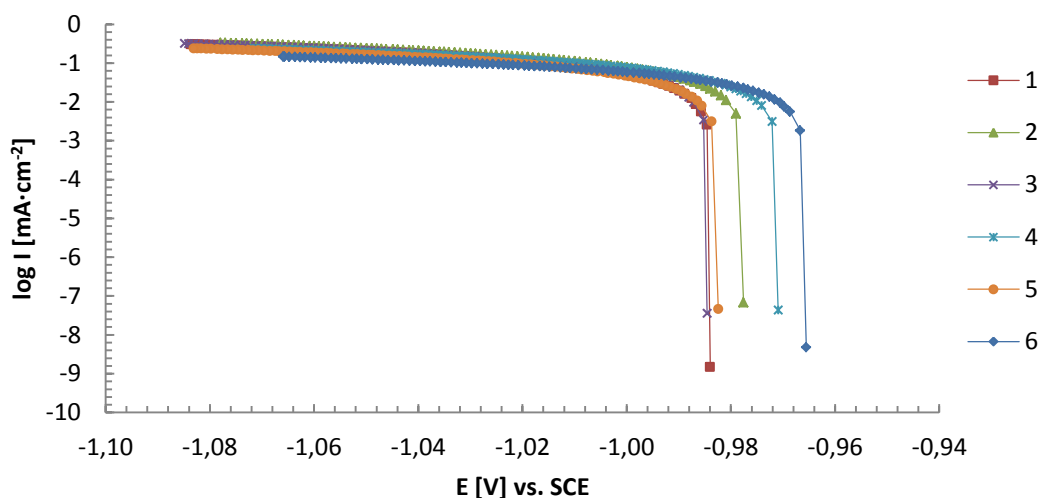
Tabulka 6: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

	1	2	3	4	5	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-1,011	-1,012	-1,008	-1,018	-1,016	-1,013	0,008
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	25,6	26,5	25,3	26,6	26,7	26,1	1,3

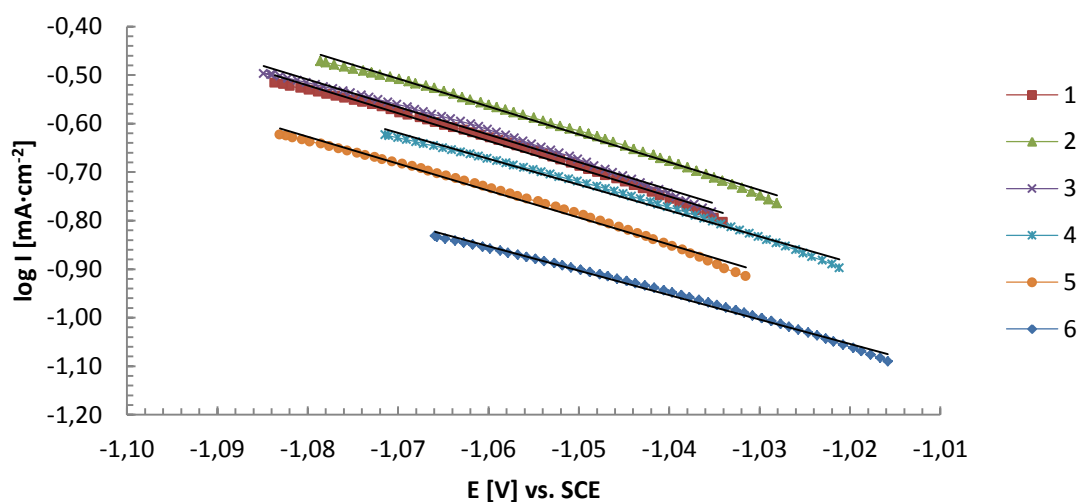
Pomocí Dean-Dixonova testu (Q-testu) byla vyřazena odlehlá hodnota.

Pozinkovaný ocelový plech v 0,005 mol·dm³ roztoku H₂SO₄

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 7: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R².

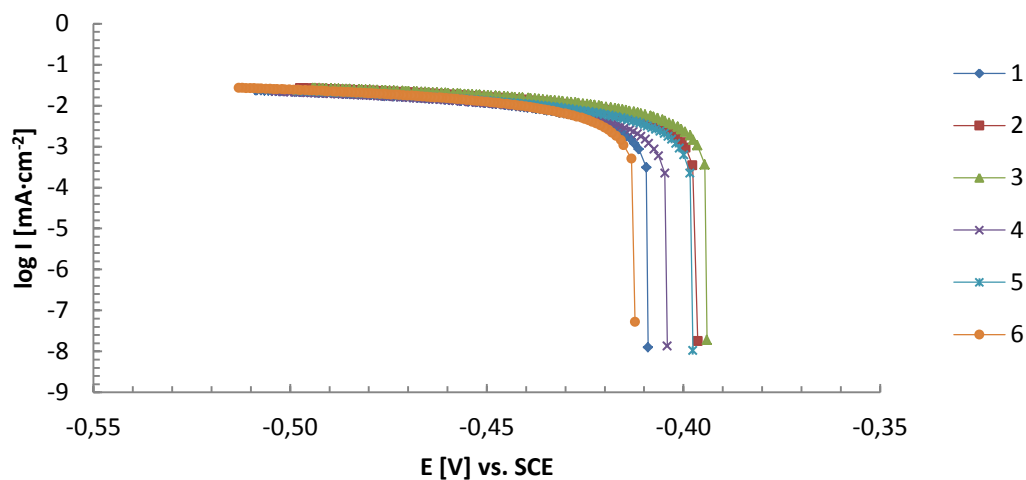
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R ²
1	$\log I = -5,7160 E - 6,6947$	0,9917
2	$\log I = -5,7311 E - 6,6399$	0,9946
3	$\log I = -5,6898 E - 6,6539$	0,9904
4	$\log I = -5,3359 E - 6,3287$	0,9927
5	$\log I = -5,5456 E - 6,6165$	0,9925
6	$\log I = -5,0280 E - 6,1824$	0,9941

Tabulka 8: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

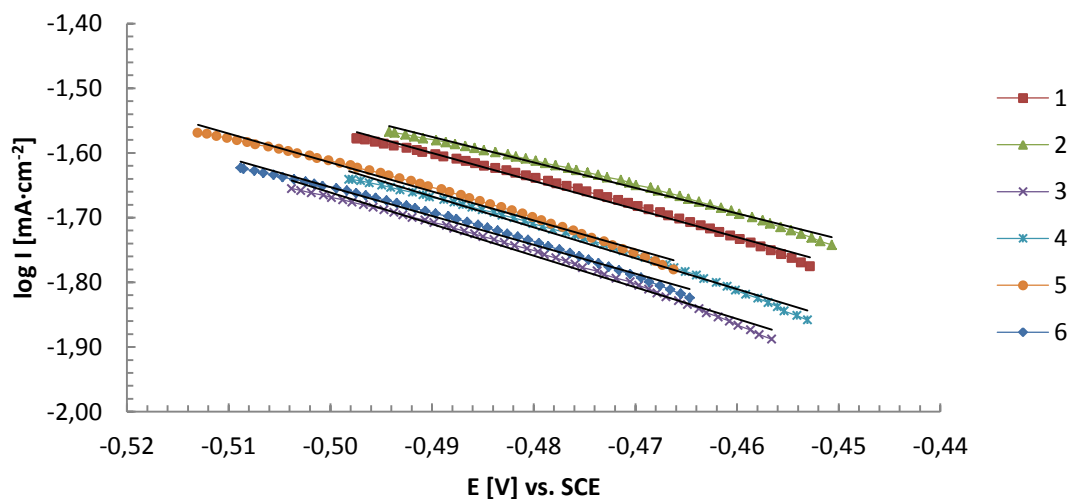
	1	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E _{corr} [V]	-0,984	-0,978	-0,985	-0,971	-0,982	-0,966	-0,978	0,015
i _{corr} [μA·cm ⁻²]	85,1	92,3	89,2	71,2	67,5	47,3	75,4	33,9

Čistá slitina A v 0,001 mol·dm³ roztoku H₂SO₄

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 9: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R².

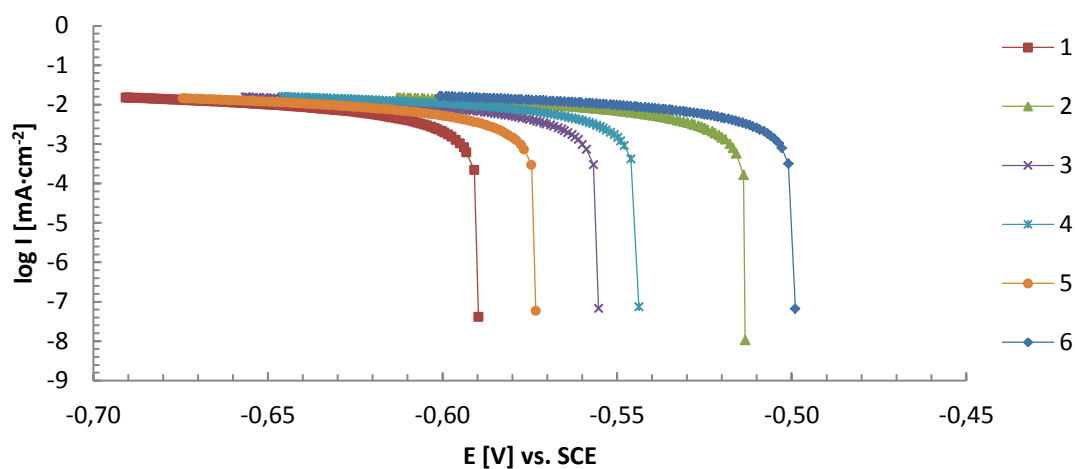
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R ²
1	$\log I = -4,3381 E - 3,7256$	0,9903
2	$\log I = -3,9454 E - 3,5084$	0,9904
3	$\log I = -4,8889 E - 4,1056$	0,9908
4	$\log I = -4,7699 E - 4,0047$	0,9905
5	$\log I = -4,4660 E - 3,8478$	0,9901
6	$\log I = -4,4592 E - 3,8825$	0,9908

Tabulka 10: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

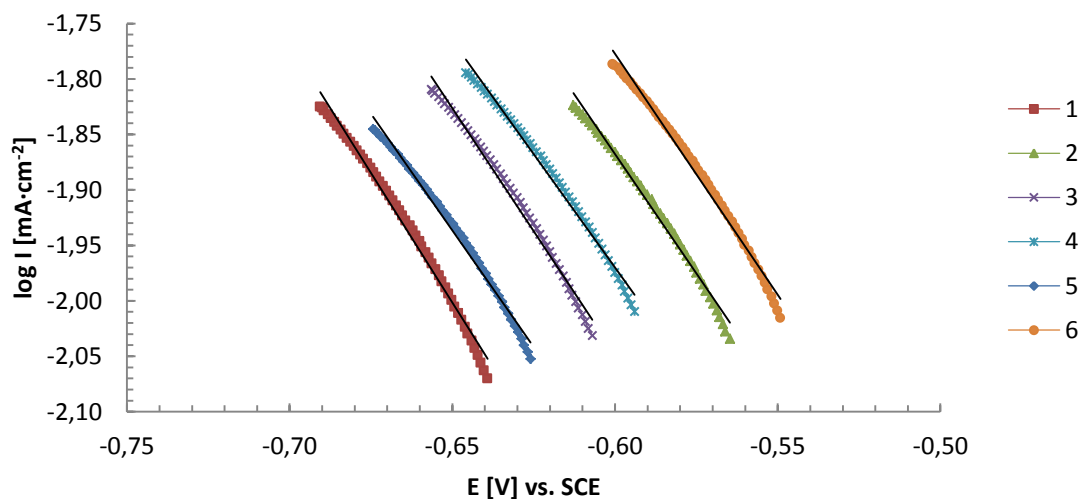
	1	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E _{corr} [V]	-0,396	-0,394	-0,404	-0,398	-0,412	-0,409	-0,402	0,015
i _{corr} [μA·cm ⁻²]	9,8	11,1	7,4	7,8	9,8	8,7	9,1	2,8

Čistá slitina B v 0,001 mol·dm³ roztoku H₂SO₄

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 11: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R².

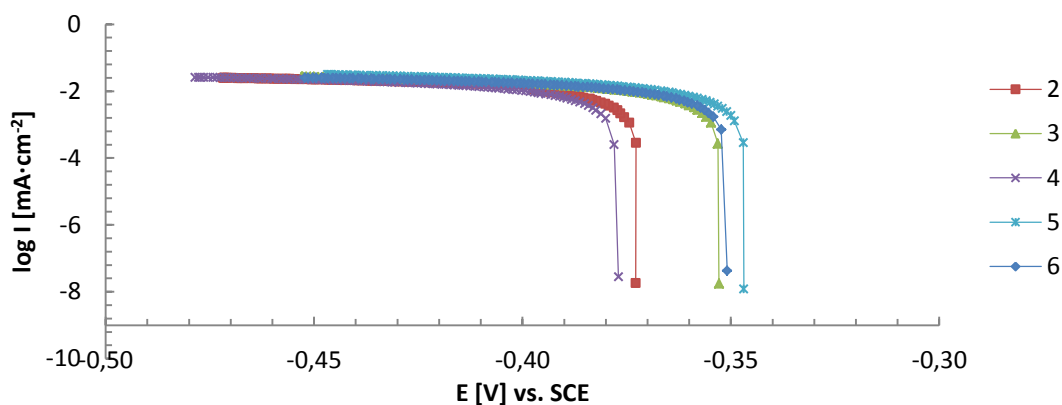
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R ²
1	$\log I = -4,6758 E - 5,0411$	0,9901
2	$\log I = -4,2939 E - 4,4443$	0,9904
3	$\log I = -4,4304 E - 4,7061$	0,9904
4	$\log I = -4,0907 E - 4,4245$	0,9904
5	$\log I = -4,2043 E - 4,6695$	0,9905
6	$\log I = -4,3478 E - 4,3859$	0,9903

Tabulka 12: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

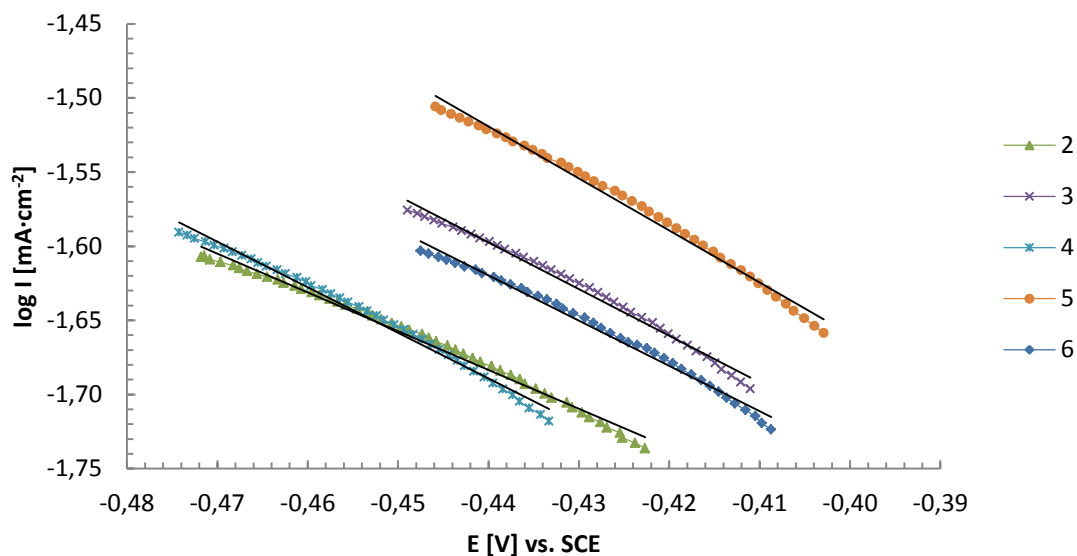
	1	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E _{corr} [V]	-0,590	-0,513	-0,555	-0,544	-0,573	-0,499	-0,546	0,070
i _{corr} [μA·cm ⁻²]	5,2	5,7	5,7	6,3	5,5	6,1	5,8	0,8

Čistá slitina A v 0,005 mol·dm³ roztoku H₂SO₄

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 13: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R².

Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R ²
2	$\log I = -2,6160 E - 2,8345$	0,9911
3	$\log I = -3,1407 E - 2,9794$	0,9905
4	$\log I = -3,0736 E - 3,0415$	0,9901
5	$\log I = -3,5084 E - 3,0629$	0,9906
6	$\log I = -3,0579 E - 2,9651$	0,9904

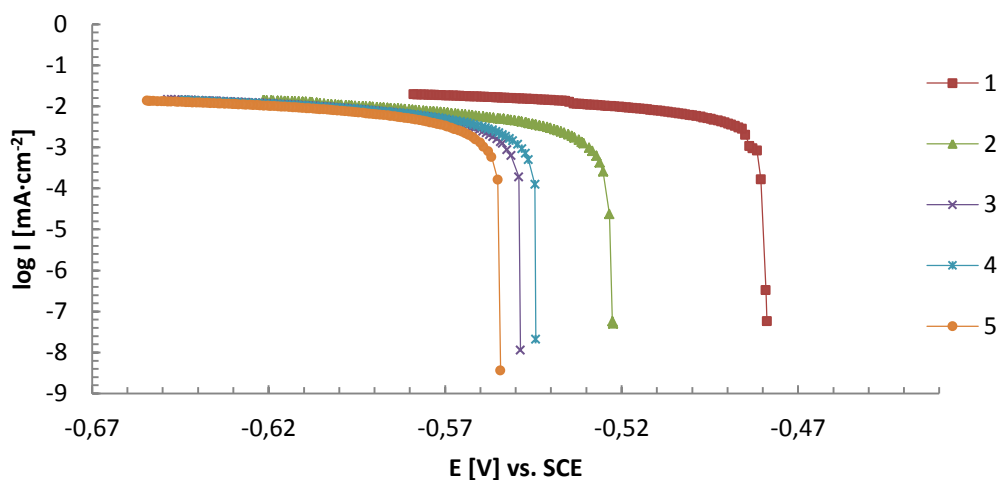
Tabulka 14: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E _{corr} [V]	-0,373	-0,353	-0,377	-0,347	-0,347	-0,359	0,029
i _{corr} [μA·cm ⁻²]	13,8	13,5	13,1	14,3	14,3	13,8	1,0

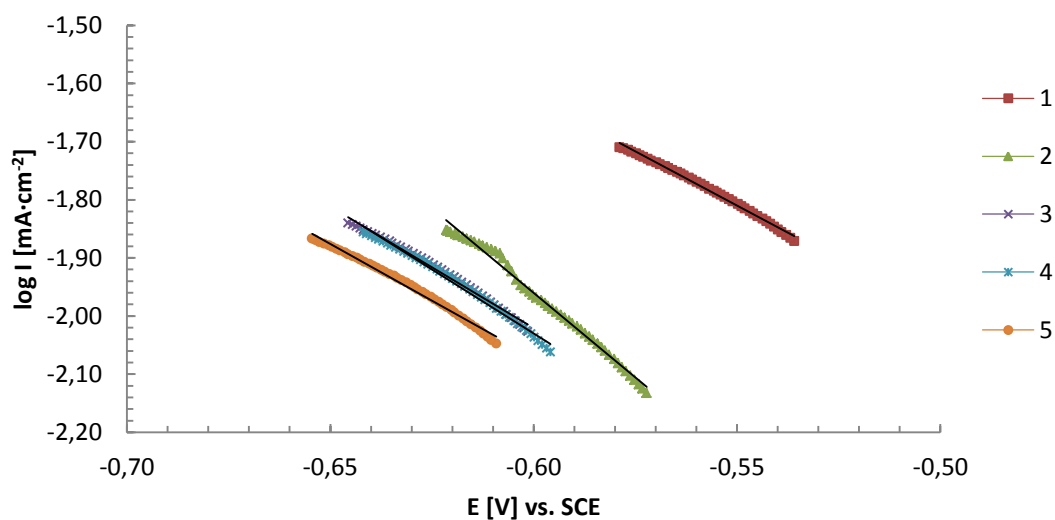
Hodnota korozního potenciálu a proudové hustoty prvního vzorku není uvedena z důvodu špatného uchycení vzorku ke korozní cele, tudíž měření muselo být přerušeno.

Čistá slitina B v 0,005 mol·dm³ roztoku H₂SO₄

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 15: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R².

Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R ²
1	$\log I = -3,7259 E - 3,8594$	0,9940
2	$\log I = -5,8239 E - 5,4546$	0,9919
3	$\log I = -4,1755 E - 4,5258$	0,9902
4	$\log I = -4,4111 E - 4,6767$	0,9907
5	$\log I = -3,9047 E - 4,4142$	0,9903

Tabulka 16: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

	1	2	3	4	5	Průměr	2 σ
E _{corr} [V]	-0,479	-0,522	-0,549	-0,544	-0,554	-0,530	0,062
i _{corr} [μA·cm ⁻²]	8,4	3,9	5,8	5,3	5,6	5,8	3,3

Pomocí Q-testu byla vyřazena odlehlá hodnota.

11.5. Příprava povlakovací lázně a zkoumání povlaku ceru na slitině A a B pomocí potenciostatu a SEM

11.5.1. Příprava vzorků

Vzorky byly opět nařezány pomocí metalografické pily Discotom-6 na rozměry $20,0 \times 20,0 \times 1,2$ mm. Poté byly broušeny pomocí automatické brusky Tegramin-25 (Struers) a brusného kotouče o zrnitosti 320. Část vzorků byla ponechána s tímto povrchem a část byla broušena dalšími brusnými kotouči, finální kotouč měl zrnitost 1200. Následně byly vzorky opláchnuty vodou z vodovodu, destilovanou vodou, ethanolem a následně osušeny proudem teplého vzduchu. Poté byly odmaštěny acetonem v ultrazvukové lázni po dobu jedné minuty a opět vysušeny pomocí horkého vzduchu.

11.5.2. Příprava povlakovací lázně

Byla připravena lázeň s teplotní aktivací $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, s obsahem CeCl_3 o koncentraci $0,005\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a přidavkem H_2O_2 o koncentraci $0,015\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ nebo $0,030\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Doba ponoru činila 1 hodinu.

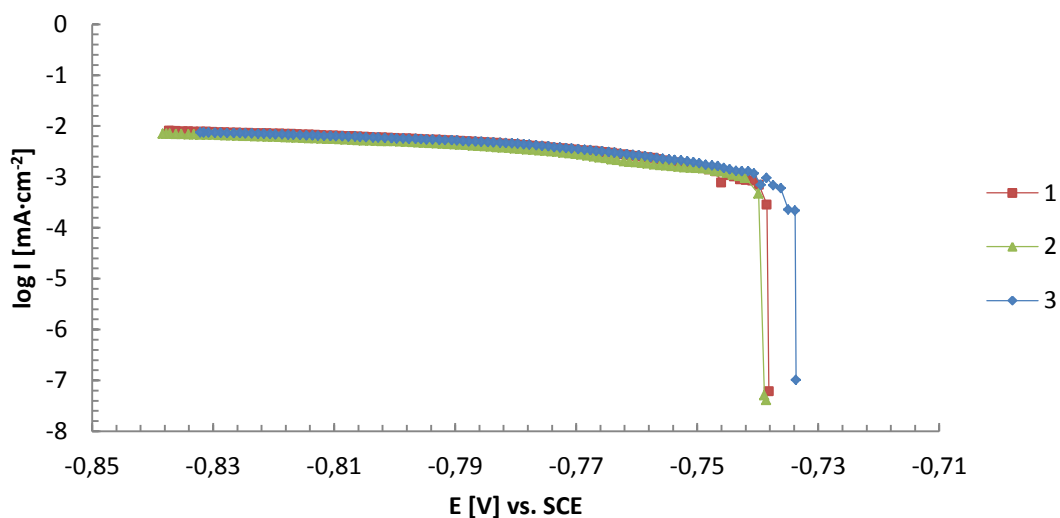
Vzorky byly měřeny v 3,5% roztoku NaCl. Přehled měřených vzorků je uveden v tabulce 17.

Tabulka 17: Přehled měřených vzorků.

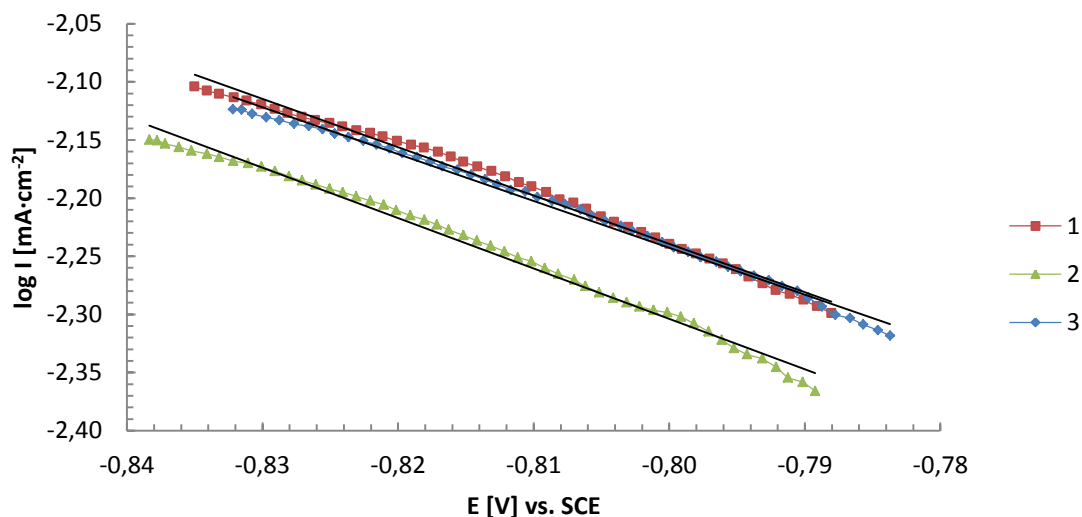
Slitina	Hrubost povrchu (finální kotouč)	CeCl_3 [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	H_2O_2 [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	Doba ponoru [hod.]	Teplota lázně [$^{\circ}\text{C}$]	Počet kusů
A	320	0,005	0,015	1	75	3
B	320	0,005	0,015	1	75	3
A	1200	0,005	0,015	1	75	6
B	1200	0,005	0,015	1	75	6
A	320	0,005	0,030	1	75	3
B	320	0,005	0,030	1	75	3
A	1200	0,005	0,030	1	75	6
B	1200	0,005	0,030	1	75	6
A	320	-	-	-	-	3
B	320	-	-	-	-	3
A	1200	-	-	-	-	6
B	1200	-	-	-	-	6

Čistá slitina A v 3,5% roztoku NaCl a hrubostí povrchu 320

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 18: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

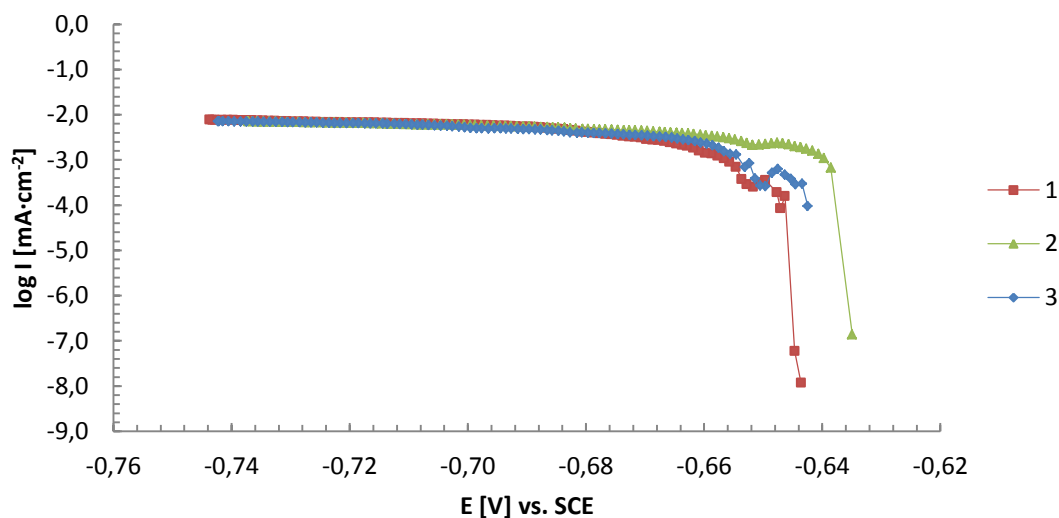
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -4,1547 E - 5,5630$	0,9900
2	$\log I = -4,3354 E - 5,7721$	0,9909
3	$\log I = -4,0263 E - 5,4638$	0,9932

Tabulka 19: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

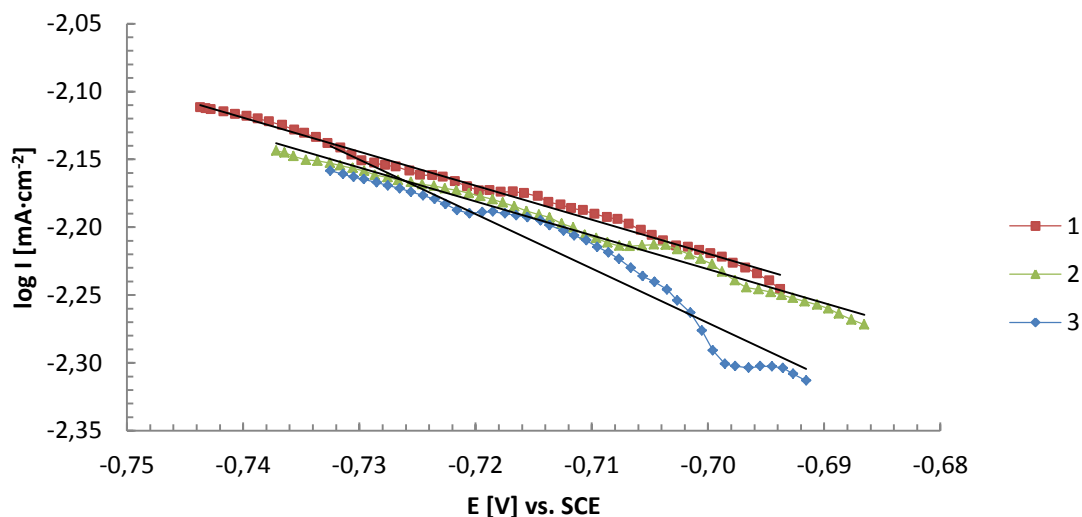
	1	2	3	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,738	-0,739	-0,734	-0,737	0,005
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	3,2	2,7	3,1	3,0	0,5

Čistá slitina B v 3,5% roztoku NaCl a hrubostí povrchu 320

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 20: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

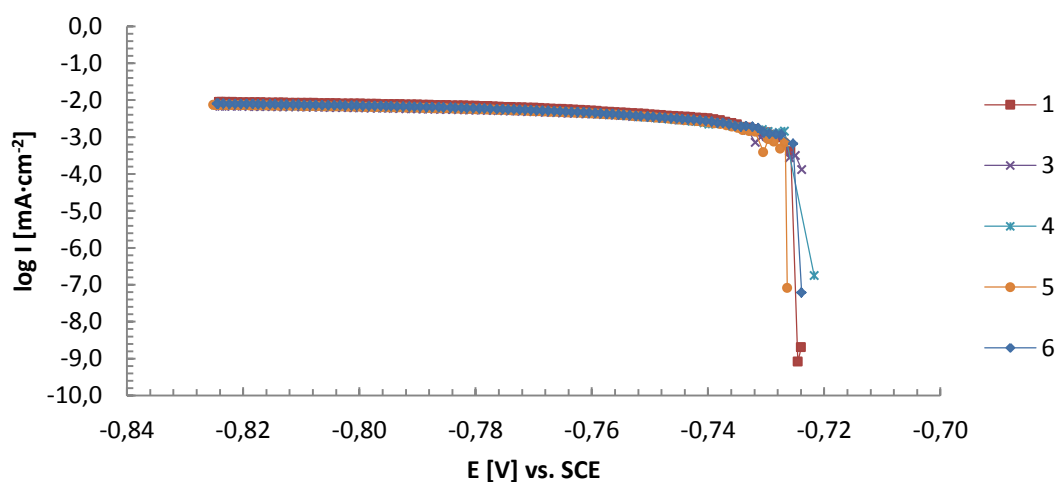
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -2,5070 E - 3,9743$	0,9911
2	$\log I = -2,5004 E - 3,9813$	0,9877
3	$\log I = -4,0098 E - 5,0775$	0,9302

Tabulka 21: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

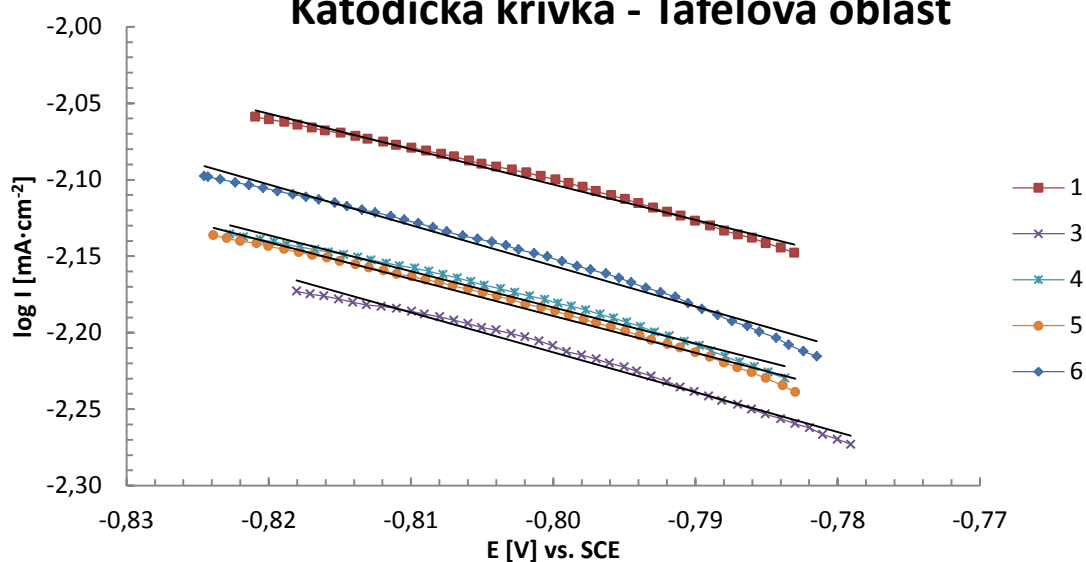
	1	2	3	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,644	-0,635	-0,642	-0,640	0,009
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	4,4	4,0	3,1	3,8	1,3

Čistá slitina A v 3,5% roztoku NaCl a hrubostí povrchu 1200

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 22: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -2,3178 E - 3,9574$	0,9905
3	$\log I = -2,6049 E - 4,2967$	0,9872
4	$\log I = -2,3639 E - 4,0746$	0,9842
5	$\log I = -2,4122 E - 4,1188$	0,9892
6	$\log I = -2,6575 E - 4,2823$	0,9855

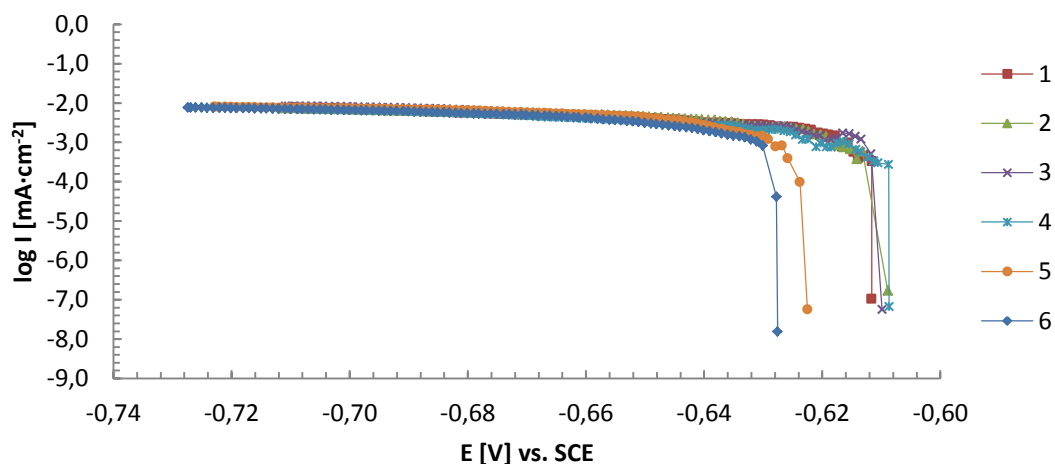
Tabulka 23: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

	1	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,725	-0,724	-0,722	-0,726	-0,724	-0,724	0,003
i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	5,3	3,9	4,3	4,3	4,4	4,4	1,0

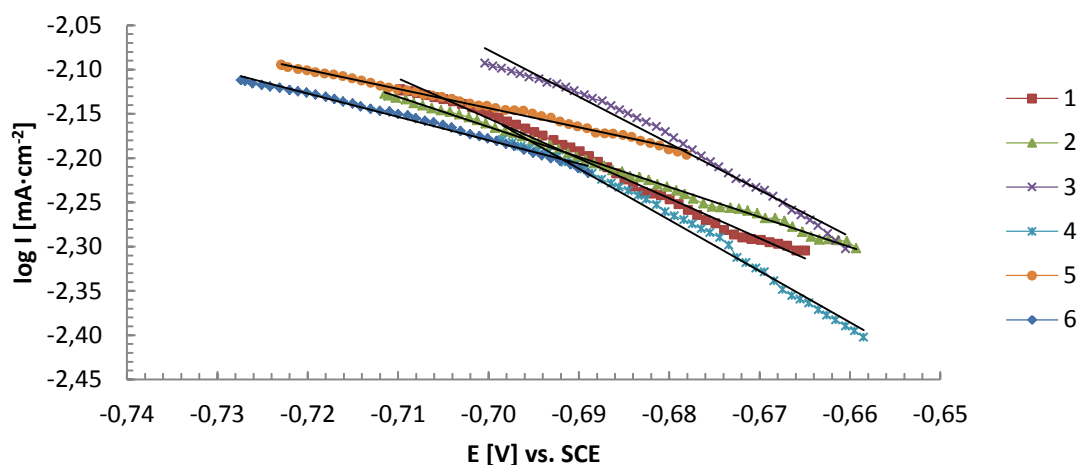
Pomocí Q-testu byla vyřazena odlehlá hodnota.

Čistá slitina B v 3,5% roztoku NaCl a hrubostí povrchu 1200

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 24: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

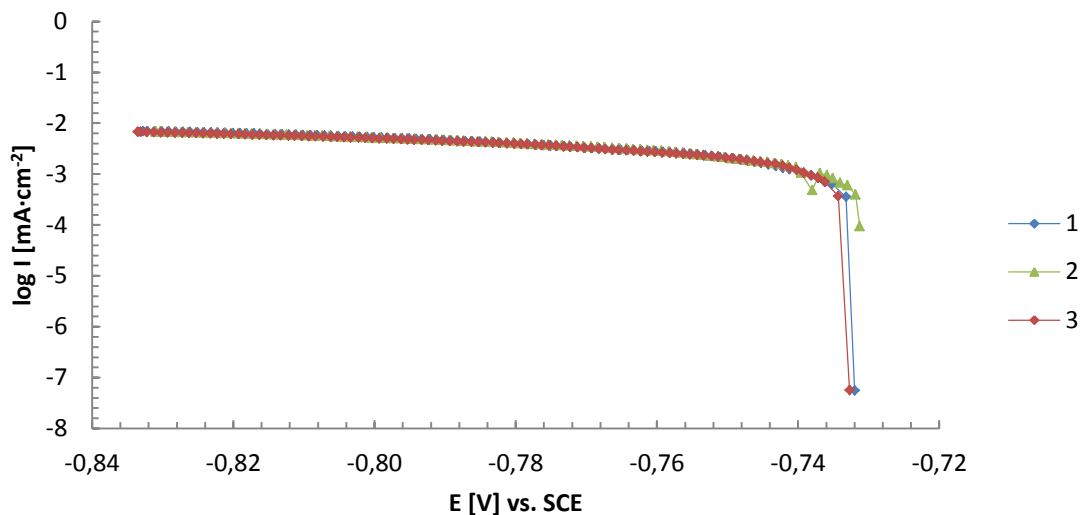
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -4,5192 E - 5,3185$	0,9905
2	$\log I = -3,3939 E - 4,5405$	0,9977
3	$\log I = -5,2717 E - 5,7682$	0,9838
4	$\log I = -5,7952 E - 6,2104$	0,9883
5	$\log I = -2,1699 E - 3,6624$	0,9952
6	$\log I = -2,6319 E - 4,0221$	0,9909

Tabulka 25: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

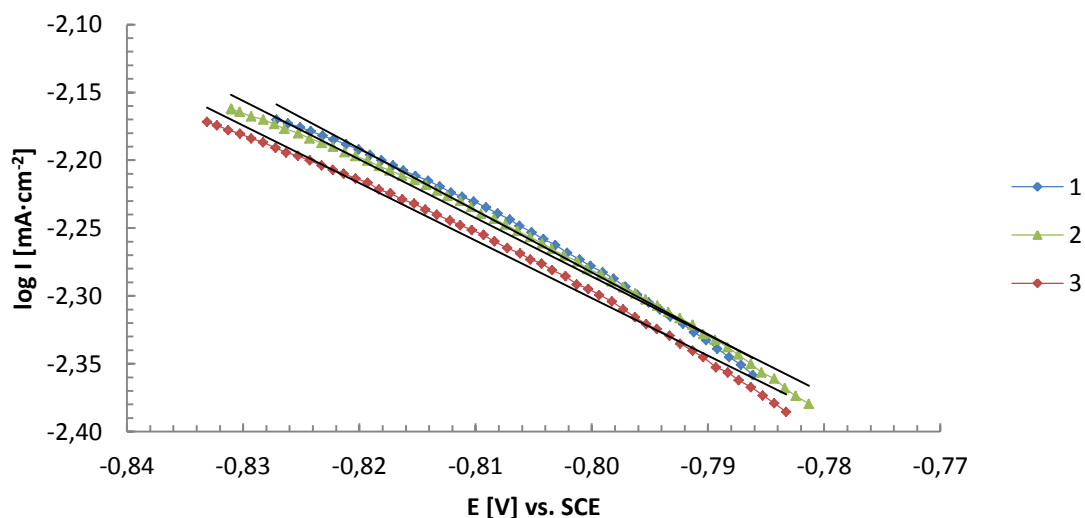
	1	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,612	-0,609	-0,610	-0,609	-0,623	-0,628	-0,615	0,016
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	2,8	3,4	2,8	2,1	4,9	4,3	3,4	2,1

**Slitina A s povlakem, za přídavku 0,015 mol·dm³ H₂O₂
a hrubostí povrchu 320 v 3,5% roztoku NaCl**

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 26: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

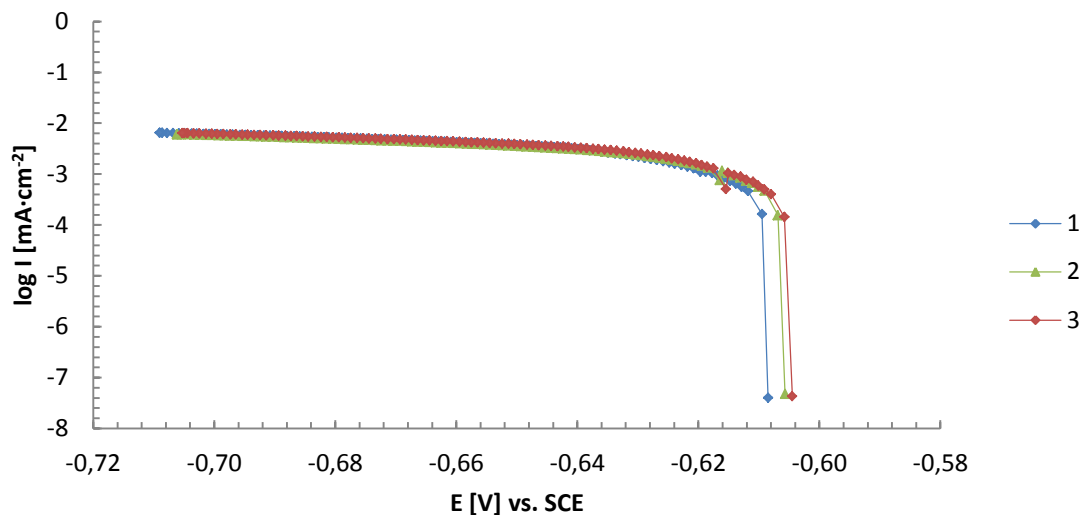
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -4,5666 E - 5,9361$	0,9904
2	$\log I = -4,3137 E - 5,7365$	0,9919
3	$\log I = -4,2417 E - 5,695$	0,9916

Tabulka 27: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

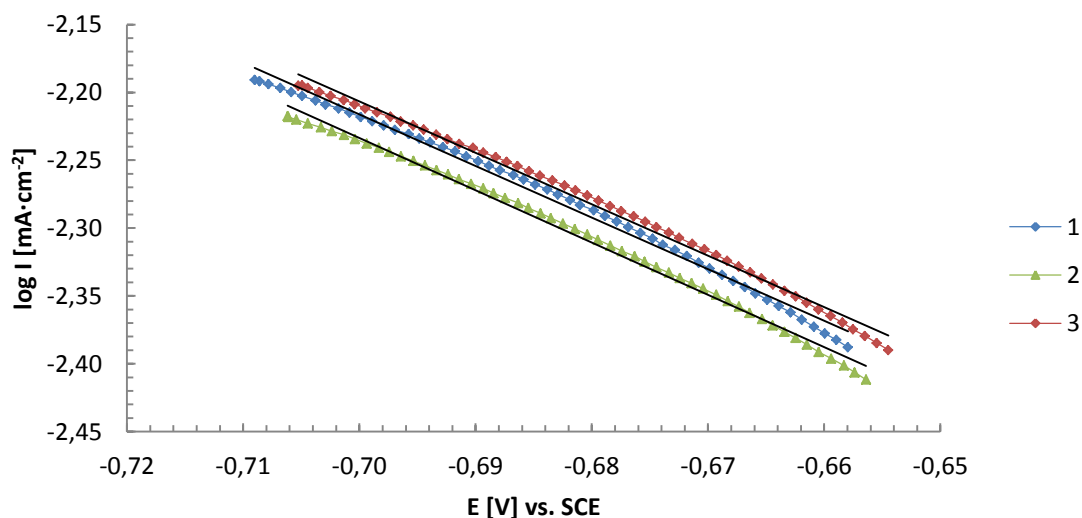
	1	2	3	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,732	-0,731	-0,733	-0,732	0,002
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	2,6	2,6	2,6	2,6	0,0

**Slitina B s povlakem, za přídavku 0,015 mol·dm³ H₂O₂ a hrubostí
povrchu 320 v 3,5% roztoku NaCl**

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 28: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

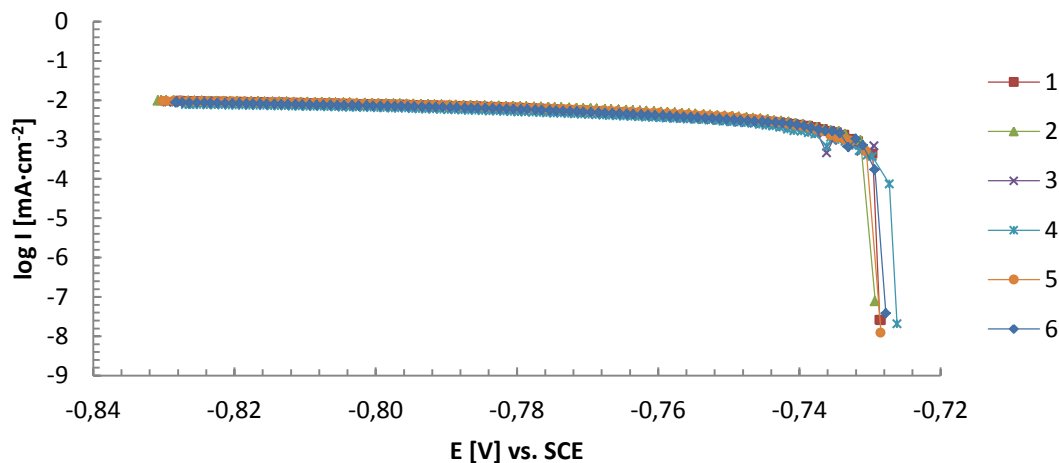
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -3,8071 E - 4,8811$	0,9923
2	$\log I = -3,8530 E - 4,9306$	0,9945
3	$\log I = -3,7905 E - 4,8600$	0,9940

Tabulka 29: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

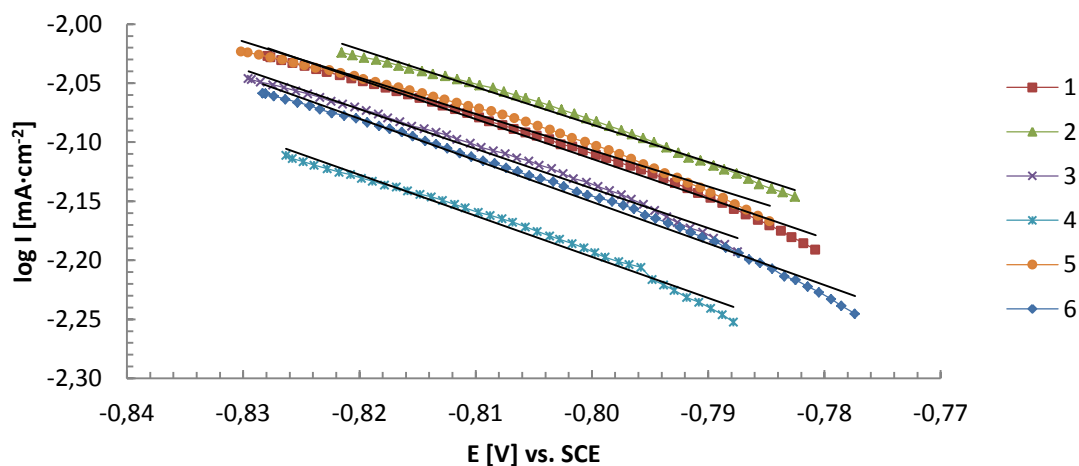
	1	2	3	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,608	-0,606	-0,604	-0,606	0,004
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	2,7	2,5	2,7	2,6	0,2

**Slitina A s povlakem, za přídavku 0,015 mol·dm³ H₂O₂ a hrubostí
povrchu 1200 v 3,5% roztoku NaCl**

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 30: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

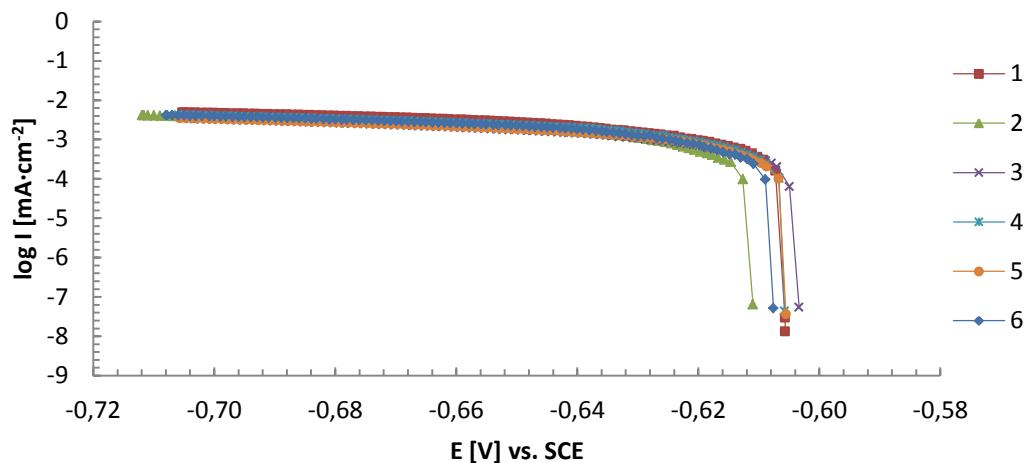
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -3,3576 E - 4,8002$	0,9913
2	$\log I = -3,1784 E - 4,6277$	0,9901
3	$\log I = -3,3587 E - 4,8262$	0,9907
4	$\log I = -3,4772 E - 4,9789$	0,9843
5	$\log I = -3,0749 E - 4,5668$	0,9832
6	$\log I = -3,5270 E - 4,9722$	0,9911

Tabulka 31: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

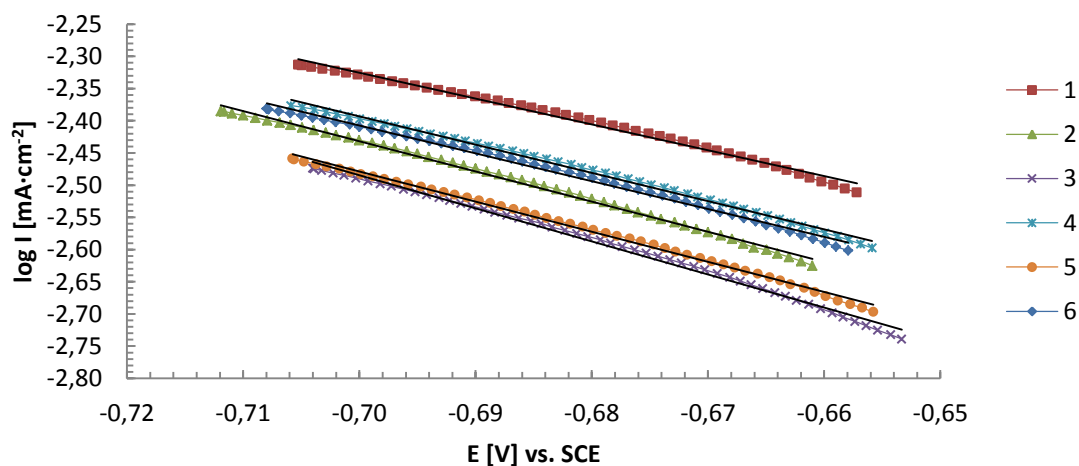
	1	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,728	-0,729	-0,730	-0,726	-0,728	-0,728	-0,728	0,003
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	4,4	4,9	4,2	3,5	4,7	3,9	4,3	1,0

**Slitina B s povlakem, za přídavku 0,015 mol·dm³ H₂O₂ a hrubostí
povrchu 1200 v 3,5% roztoku NaCl**

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 32: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

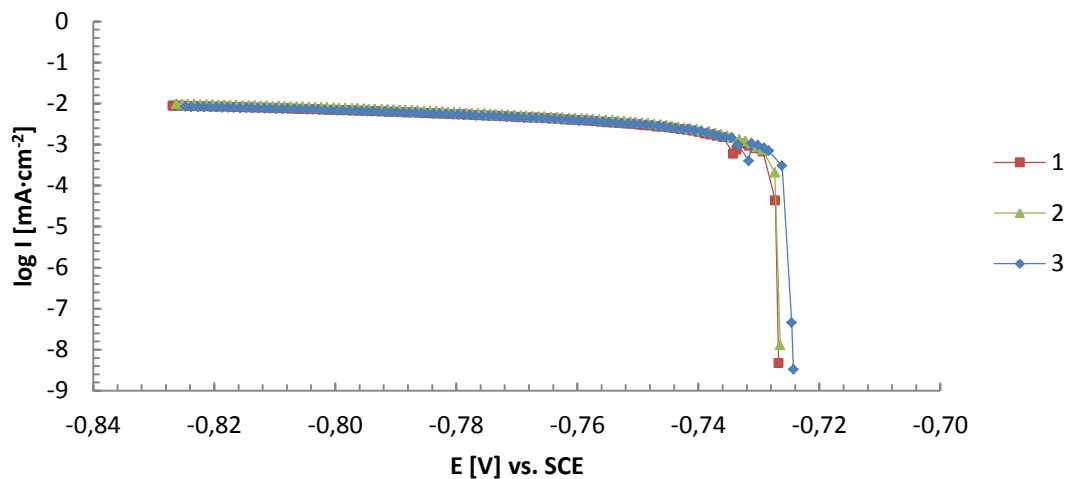
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -4,0152 E - 5,1361$	0,9907
2	$\log I = -4,6854 E - 5,7115$	0,9959
3	$\log I = -5,1345 E - 6,0790$	0,9942
4	$\log I = -4,3779 E - 5,4579$	0,9952
5	$\log I = -4,6739 E - 5,7508$	0,9962
6	$\log I = -4,3239 E - 5,4341$	0,9940

Tabulka 33: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

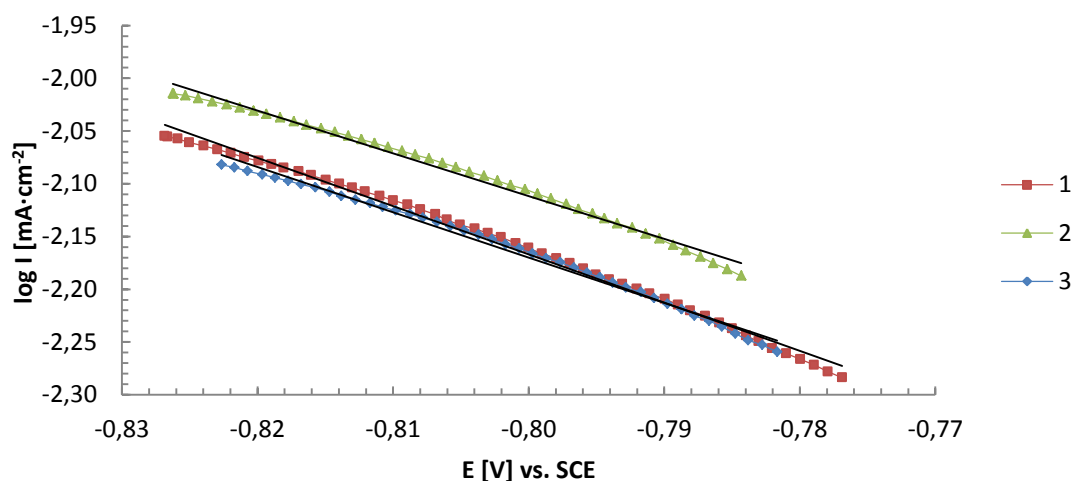
	1	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,606	-0,611	-0,603	-0,606	-0,606	-0,608	-0,607	0,005
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	2,0	1,4	1,0	1,6	1,2	1,6	1,5	0,7

Slitina A s povlakem, za přídavku $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}_2$ a hrubostí povrchu 320 v 3,5% roztoku NaCl

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 34: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

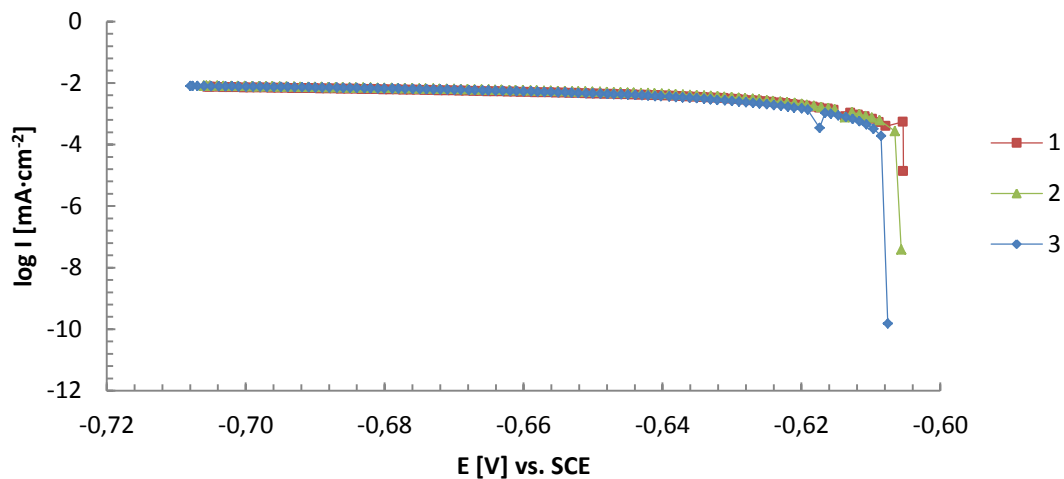
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -4,5727 E - 5,8250$	0,9932
2	$\log I = -4,0522 E - 5,3534$	0,9904
3	$\log I = -4,2901 E - 5,6021$	0,9910

Tabulka 35: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

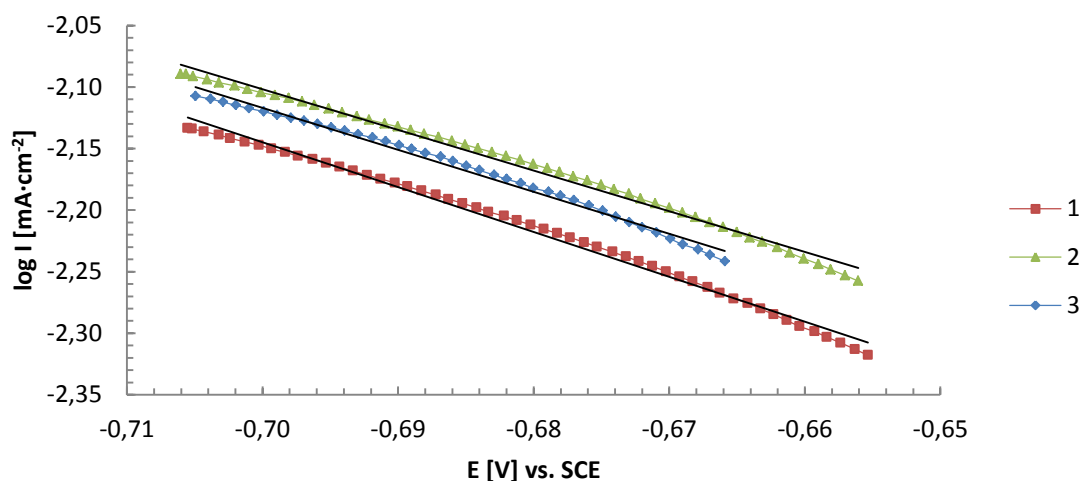
	1	2	3	Průměr	2σ
$E_{\text{corr}} [\text{V}]$	-0,727	-0,726	-0,724	-0,726	0,003
$i_{\text{corr}} [\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$	3,2	3,9	3,2	3,4	0,8

**Slitina B s povlakem, za přídavku $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}_2$ a hrubostí
povrchu 320 v 3,5% roztoku NaCl**

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 36: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

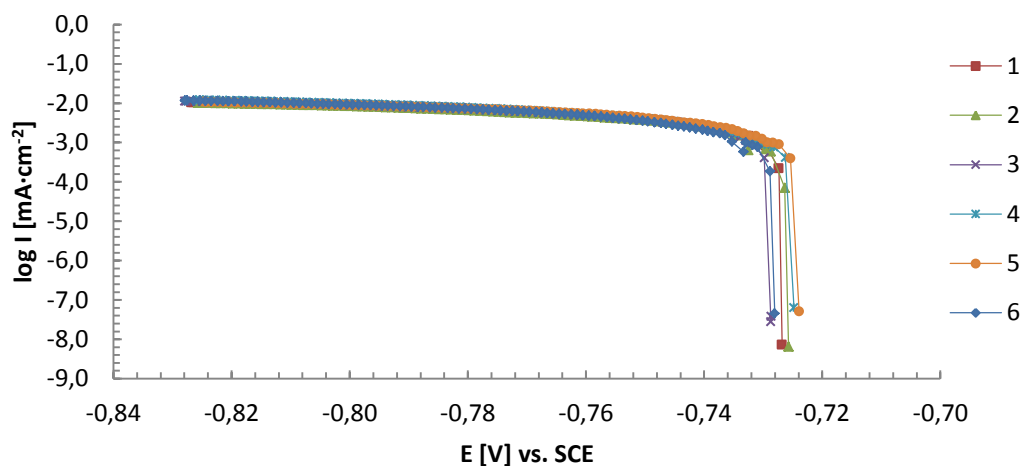
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -3,6394 E - 4,6925$	0,9929
2	$\log I = -3,3077 E - 4,4172$	0,9921
3	$\log I = -3,4103 E - 4,5040$	0,9900

Tabulka 37: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

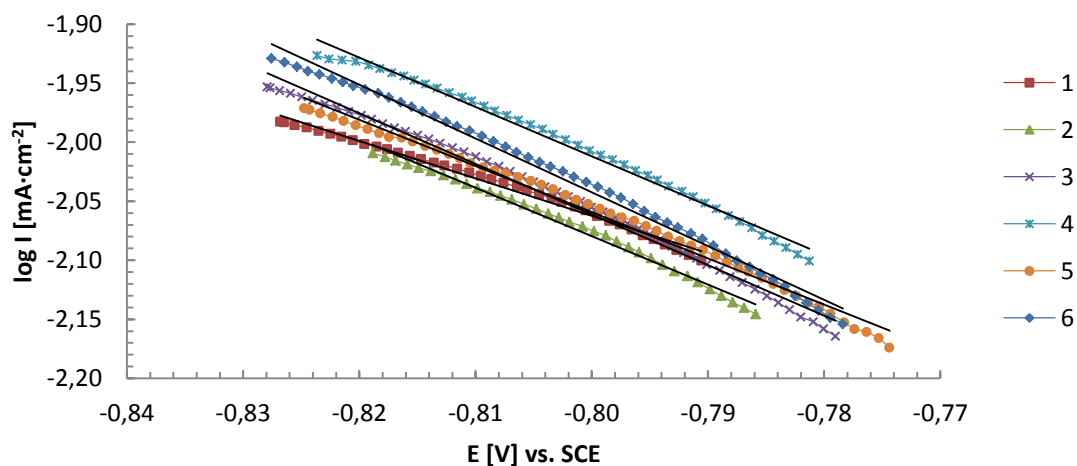
	1	2	3	Průměr	2σ
$E_{\text{corr}} [\text{V}]$	-0,605	-0,606	-0,608	-0,606	0,003
$i_{\text{corr}} [\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$	3,2	3,9	3,7	3,6	0,7

**Slitina A s povlakem, za přídavku 0,030 mol·dm³ H₂O₂ a hrubostí
povrchu 1200 v 3,5% roztoku NaCl**

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



Tabulka 38: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

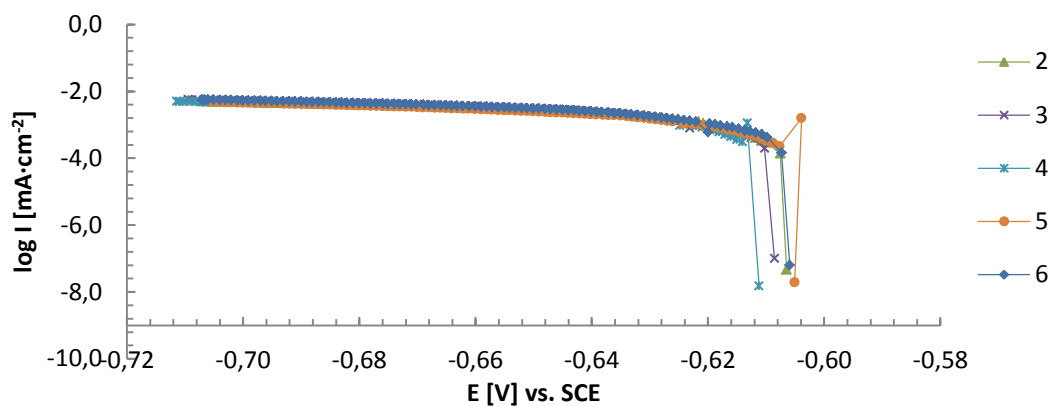
Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
1	$\log I = -3,1725 E - 4,6004$	0,9902
2	$\log I = -4,0994 E - 5,3592$	0,9902
3	$\log I = -4,2893 E - 5,4928$	0,9905
4	$\log I = -4,1781 E - 5,3543$	0,9904
5	$\log I = -3,9159 E - 5,1921$	0,9908
6	$\log I = -4,5523 E - 5,6842$	0,9917

Tabulka 39: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

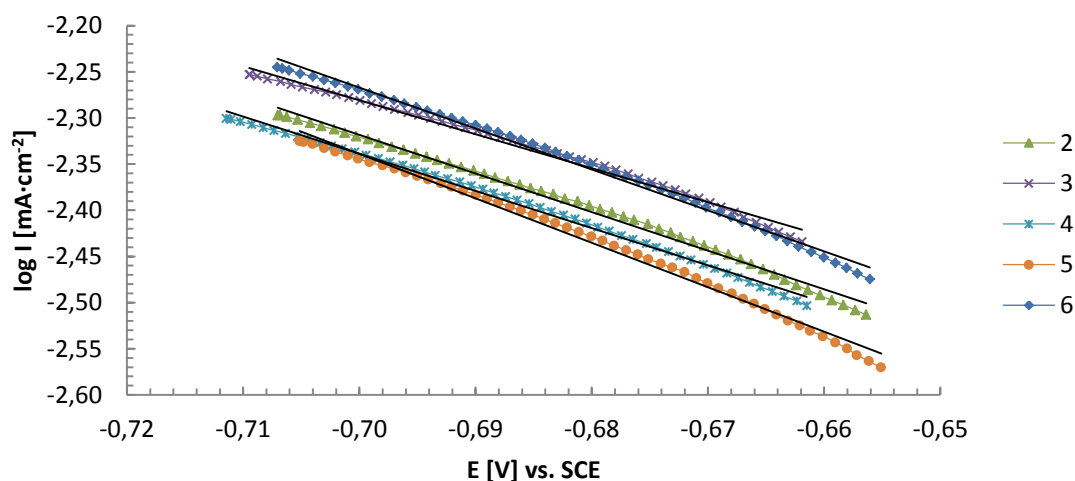
	1	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,727	-0,726	-0,729	-0,725	-0,724	-0,728	-0,727	0,004
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	5,1	4,1	4,3	4,7	4,4	4,3	4,5	0,7

**Slitina B s povlakem, za přídavku $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}_2$ a hrubostí
povrchu 1200 v 3,5% roztoku NaCl**

Katodické křivky



Katodická křivka - Tafelova oblast



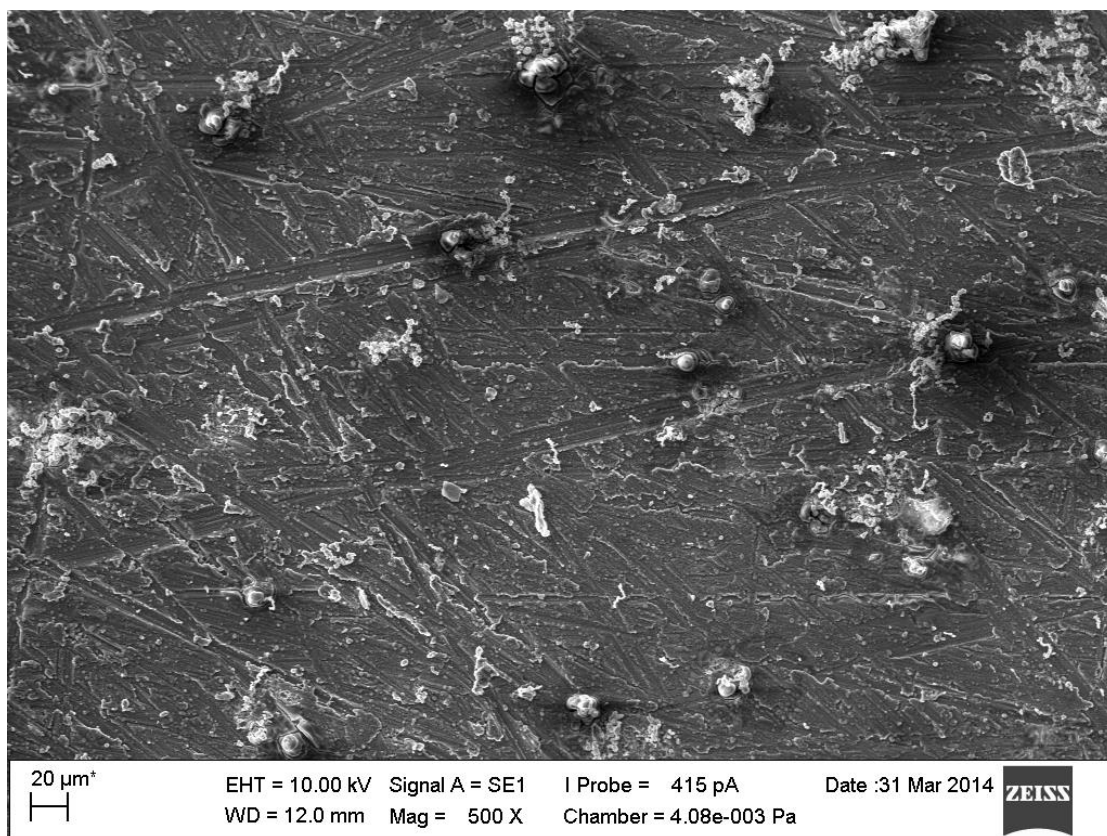
Tabulka 40: Rovnice lineárních regresí a hodnot spolehlivosti R^2 .

Vzorek	Rovnice lineární regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
2	$\log I = -4,1856 E - 5,2482$	0,9930
3	$\log I = -3,6820 E - 4,8580$	0,9908
4	$\log I = -4,0255 E - 5,1568$	0,9954
5	$\log I = -4,8203 E - 5,7131$	0,9925
6	$\log I = -4,4346 E - 5,3715$	0,9941

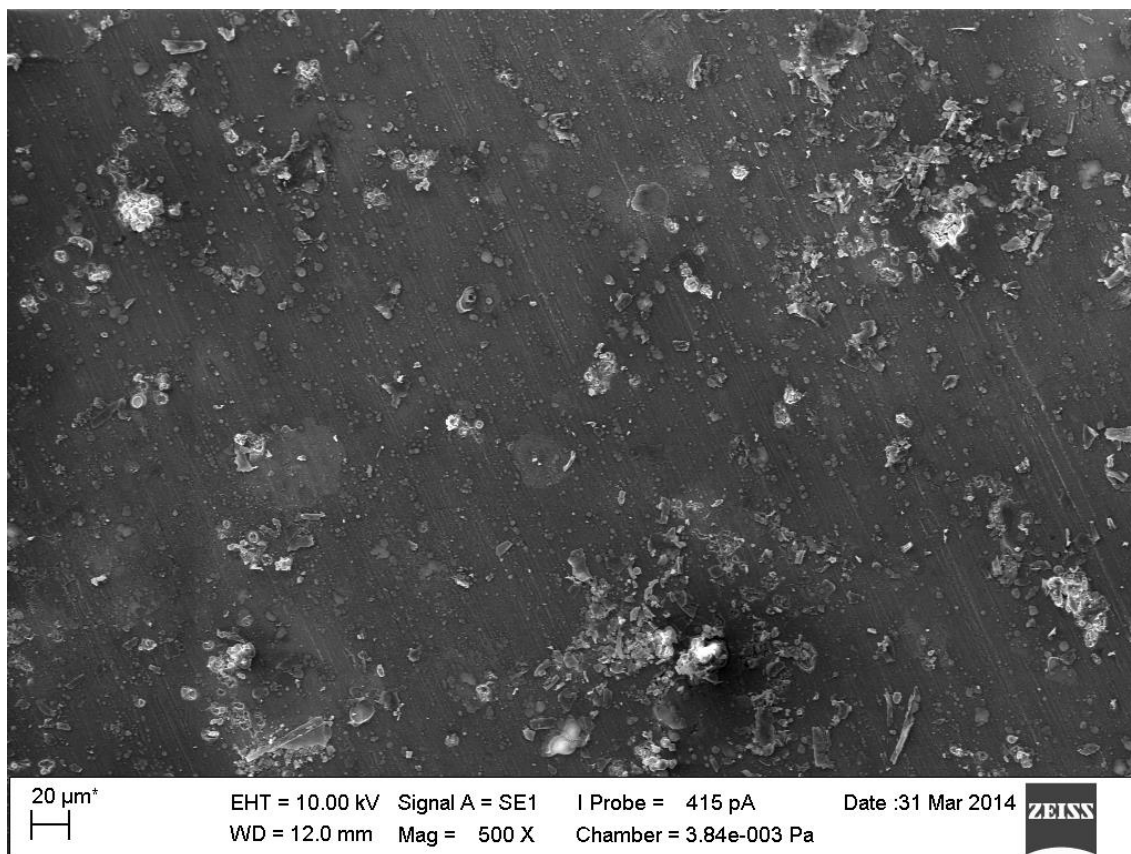
Tabulka 41: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

	2	3	4	5	6	Průměr	2 σ
$E_{\text{corr}} [\text{V}]$	-0,606	-0,609	-0,611	-0,605	-0,606	-0,607	0,005
$i_{\text{corr}} [\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$	1,9	2,4	2,0	1,6	2,1	2,0	0,6

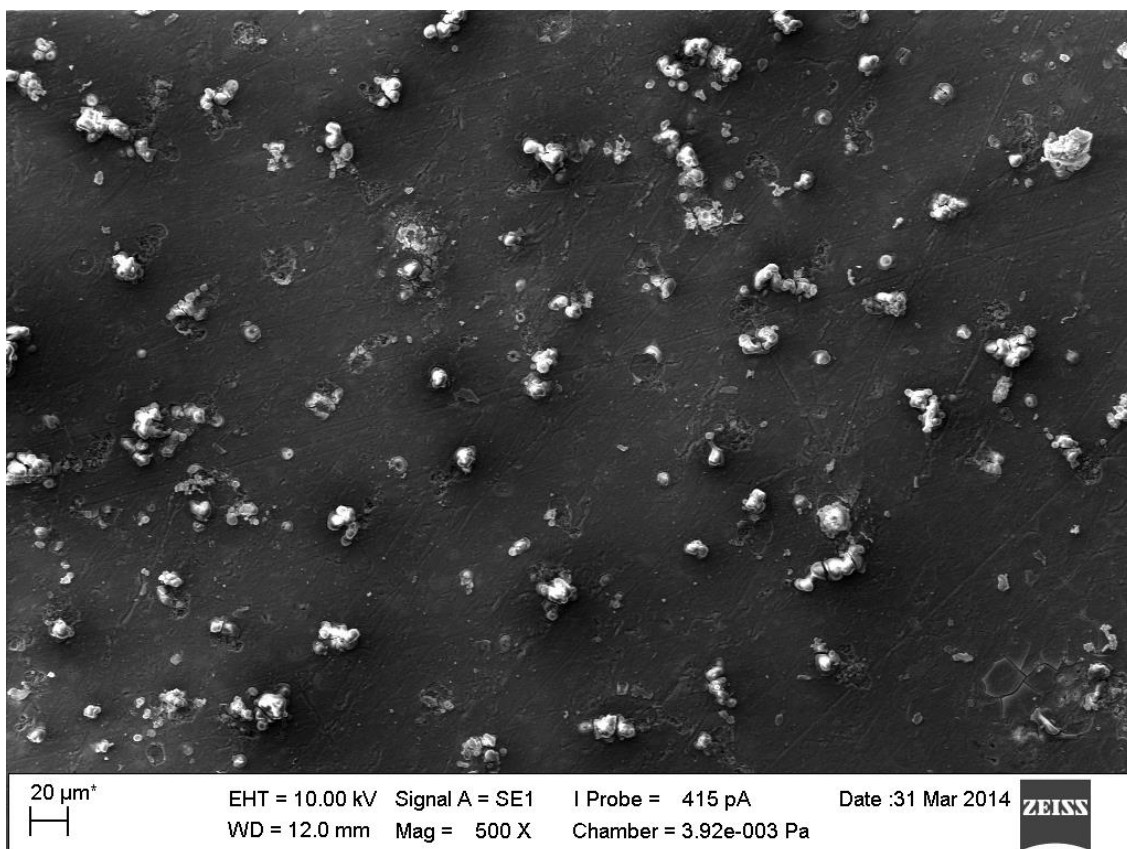
Pomocí Q-testu byla vyřazena odlehlá hodnota.



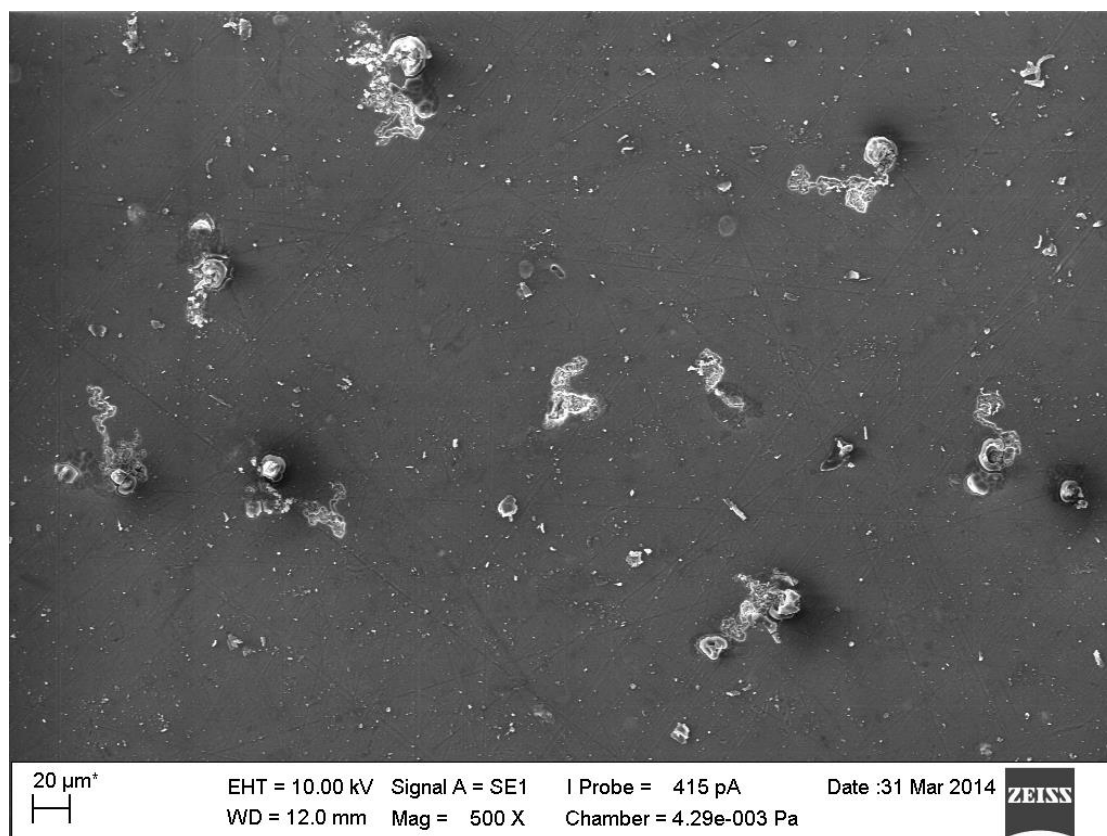
Obrázek 29: Snímek struktury povrchu slitiny A po ponoru do lázně s aktivací H_2O_2 o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a hrubosti povrchu 320.



Obrázek 30: Snímek struktury povrchu slitiny A po ponoru do lázně s aktivací H_2O_2 o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a hrubostí povrchu 1200.



Obrázek 31: Snímek struktury povrchu slitiny A po ponoru do lázně s aktivací H_2O_2 o koncentraci $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a hrubostí povrchu 1200.



Obrázek 32: Snímek struktury povrchu slitiny B po ponoru do lázně s aktivací H_2O_2 o koncentraci $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a hrubostí povrchu 1200.

12. VÝSLEDKY A DISKUZE

Nejdříve byla zkoumána morfologie povrchu slitiny ASTM 2024-F (slitina A) bez tepelné úpravy a ASTM 2024-T3 (slitina B) s tepelnou úpravou – rozpouštěcí žíhání, přirozené stárnutí. Pomocí LM byly tyto slitiny nafoceny a byla viditelná oblast tuhého roztoku α -Al, přičemž různé odstíny jsou způsobeny různou orientací zrn [11]. Dále zde byla patrná fáze Al_2Cu , jakožto kulatá intermetalika a fáze $\text{Al}_6\text{Cu}_9\text{Fe}_{12}\text{Mn}_{11}$ jako obdélníková intermetalika. Následně byly slitiny podrobeny zkoumání pomocí SEM. U slitiny A i B byla potvrzena přítomnost prvků Al, Cu, Mg, Mn, Si a Fe. Mědi bylo u obou slitin nalezeno více, než je jejich normované složení.

Poté došlo k pokusnému měření na potenciostatu/galvanostatu BioLogic VSP-300. Pro pokusné měření bylo využito 6 ks slitiny A a 6 ks slitiny B ponořených do $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a poté $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku H_2SO_4 . Dále byl využit galvanicky připravený pozinkovaný ocelový plech, protože povrch tohoto povlaku je homogenní a tím pádem nedochází k ovlivnění měření různými intermetalickými fázemi, vměstky, atd. U tohoto plechu bylo použito stejné množství vzorků pro tytéž roztoky. Výsledky těchto měření ukazují, jaký je statistický rozptyl hodnot při měření ideálního systému. Rozptyl zde nemůže být způsoben heterogenitami, nedefinovaností množství rozpuštěného kyslíku apod. Veškeré odchylky jsou zde dány jen nedokonalostí v obsluze nebo celkově technického stavu zařízení. Tyto dva faktory lze snížit jen do určité míry, kterou zde můžeme posoudit např. pomocí reprodukovatelnosti hodnoty korozního potenciálu při bezprostředně opakovaných měřeních v tomto jednoduchém systému (Zn/zředěná H_2SO_4). V našem případě bylo dosaženo tímto způsobem chyby $0,008 \text{ V}$ a $1,3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Je zřejmé, že rozdíly výsledků měření korozního potenciálu a proudu, které má smysl interpretovat jako důsledek nějakého fyzikálního nebo chemického vlivu musí být větší, než tyto hodnoty. Měření bylo provedeno pomocí potenciodynamických křivek s využitím metody cyklické voltametrie katodickým směrem v programu EC-Lab. Křivky byly měřeny katodickým směrem z důvodu ochrany samotného materiálu. V této oblasti potenciálů nedochází k rozpouštění materiálu a tím pádem ani ke korozi materiálu. Rychlost měření byla nastavena na $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ z hodnoty E_{ust} (neboli E_{corr}) na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} . Po naplnění korozní cely příslušným roztokem H_2SO_4 , byly vzorky ponechány 10 minut v kontaktu s korozním prostředím, aby došlo k ustálení E_{corr} . Následně byl měřen korozní proud i_{corr} . Proudový rozsah byl u všech měření nastaven v programu EC-Lab na Auto (automatický režim). Do grafu byly vyneseny křivky katodické oblasti všech vzorků. Z počátečních hodnot křivek těchto grafů byla zjištěna hodnota E_{corr} . Výsek z grafu vždy znázorňuje lineární Tafelovu oblast, která začíná asi 50 mV od ustáleného potenciálu. [47, 48] Hodnota 50 mV ovšem není dána striktně, někdy se může stát, že Tafelova oblast začíná ve větší (případně menší) vzdálenosti. Tyto křivky byly proloženy spojnici trendu a z rovnice spojnice byly zjištěny hodnoty i_{corr} .

Tabulka 42: Výsledné průměrné hodnoty E_{corr} a i_{corr} pro čistou slitinu A, B a pozinkovaný ocelový plech.

Čistá slitina	H ₂ SO ₄ [mol·dm ⁻³]	E_{corr} [V]	i_{corr} [μA·cm ⁻²]
Zn	0,001	$-1,013 \pm 0,008$	$26,1 \pm 1,3$
	0,005	$-0,978 \pm 0,015$	$75,4 \pm 33,9$
A	0,001	$-0,402 \pm 0,015$	$9,1 \pm 2,8$
	0,005	$-0,359 \pm 0,029$	$13,8 \pm 1,0$
B	0,001	$-0,546 \pm 0,070$	$5,8 \pm 0,8$
	0,005	$-0,530 \pm 0,062$	$5,8 \pm 3,3$

Pomocí Dean-Dixonova testu (Q-testu) byly vyřazeny odlehlé hodnoty. Hodnoty E_{corr} porovnávány nebyly, protože z hlediska určení korozivzdornosti nejsou zcela vypovídající, jsou však důležité z hlediska porovnání správného postupu měření. Pokud dojde v průběhu jedné série měření k výraznému odchýlení hodnoty E_{corr} , je patrné, že došlo k významnému ovlivnění měření. V takovém případě nelze použít získanou hodnotu i_{corr} , i kdyby odpovídala ostatním hodnotám.

Z tabulky 42 je patrné, při porovnání proudové hustoty, že nejhorší korozní odolnost má pozinkovaný ocelový plech. Naopak nejlepší korozní odolnost vykazovala čistá slitina B. Také bylo potvrzeno, že při měření v 0,005 mol·dm⁻³ roztoku H₂SO₄, je při porovnání i_{corr} korozní odolnost horší než při měření v roztoku o koncentraci 0,001 mol·dm⁻³, tedy až na čistou slitinu B, kdy je proudová hustota u obou roztoků stejná.

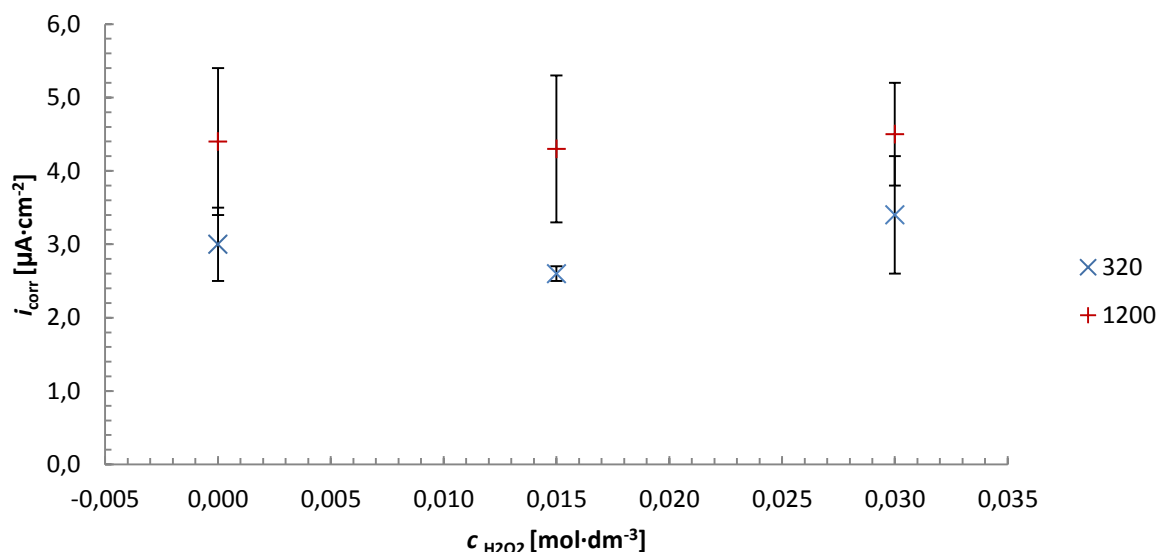
V další části byla připravena povlakovací lázeň s teplotní aktivací 75 °C, s obsahem CeCl₃ o koncentraci 0,005 mol·dm⁻³ a přídavkem H₂O₂ o koncentraci 0,015 mol·dm⁻³ nebo 0,030 mol·dm⁻³. Doba ponoru činila 1 hodinu.

Tabulka 43: Výsledné průměrné hodnoty E_{corr} a i_{corr} pro čistou slitinu A a ponořenou do roztoku obsahujícího H₂O₂ o různé koncentraci, měřeno v 3,5% roztoku NaCl.

Slitina	koncentrace H ₂ O ₂ [mol·dm ⁻³]	drsnot povrchu	E_{corr} [V]	i_{corr} [μA·cm ⁻²]
A	–	320	$-0,737 \pm 0,005$	$3,0 \pm 0,5$
		1200	$-0,724 \pm 0,003$	$4,4 \pm 1,0$
	0,015	320	$-0,732 \pm 0,002$	$2,6 \pm 0,0$
		1200	$-0,728 \pm 0,003$	$4,3 \pm 1,0$
	0,030	320	$-0,726 \pm 0,003$	$3,4 \pm 0,8$
		1200	$-0,727 \pm 0,004$	$4,5 \pm 0,7$

Pomocí Q-testu byly vyřazeny odlehlé hodnoty.

Graf závislosti koncentrace H_2O_2 na i_{corr}



Obrázek 33: Graf závislosti koncentrace H_2O_2 na i_{corr} pro slitinu A.

Pomocí potenciodynamických měření se ukázalo, že pokud u drsnosti povrchu 320 porovnáme hodnoty i_{corr} , tak nejlepší protikorozi ochranu by měla mít slitina A ponořená do roztoku s aktivací H_2O_2 o koncentraci $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, poté čistá slitina A a nejhorší protikorozi ochranu má slitina A s aktivací pomocí H_2O_2 o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

U drsnosti povrchu 1200 při porovnání i_{corr} vykazuje nejhorší korozi odolnost slitina A ponořená do roztoku obsahujícího H_2O_2 o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a nejlepší slitina A v roztoku s H_2O_2 o koncentraci $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Nutno ale dodat, že hodnoty i_{corr} jsou si velmi podobné.

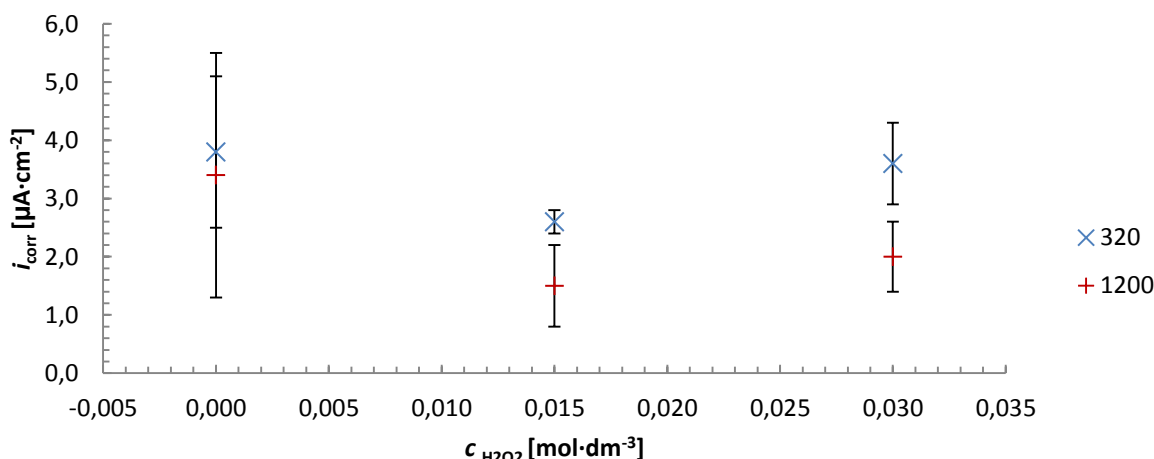
Lze také pozorovat, že s menší drsností povrchu, jak u čisté slitiny, tak u slitiny ponořené do roztoku s aktivací H_2O_2 , roste proudová hustota i_{corr} .

Tabulka 44: Výsledné průměrné hodnoty E_{corr} a i_{corr} pro čistou slitinu B a ponořenou do roztoku obsahujícího H_2O_2 o různé koncentraci, měřeno v 3,5% roztoku NaCl.

Slitina	koncentrace H_2O_2 $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$	drsnost povrchu	$E_{\text{corr}} [\text{V}]$	$i_{\text{corr}} [\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$
B	–	320	$-0,640 \pm 0,009$	$3,8 \pm 1,3$
		1200	$-0,615 \pm 0,016$	$3,4 \pm 2,1$
	0,015	320	$-0,606 \pm 0,004$	$2,6 \pm 0,2$
		1200	$-0,607 \pm 0,005$	$1,5 \pm 0,7$
	0,030	320	$-0,606 \pm 0,003$	$3,6 \pm 0,7$
		1200	$-0,607 \pm 0,005$	$2,0 \pm 0,6$

Pomocí Q-testu byly vyřazeny odlehlé hodnoty.

Graf závislosti koncentrace H_2O_2 na i_{corr}



Obrázek 34: Graf závislosti koncentrace H_2O_2 na i_{corr} pro slitinu B.

U slitiny B s hrubostí povrchu 320 při porovnání hodnot i_{corr} má nejhorší korozní odolnost čistá slitina, lepší slitina B ponořená do roztoku obsahujícího H_2O_2 o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a nejlepší tato slitina v roztoku s aktivací H_2O_2 o koncentraci $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

U slitiny B s hrubostí povrchu 1200 je patrné, že při porovnání hodnot i_{corr} má nejhorší odolnost čistá slitina. Ovšem o něco nižší i_{corr} a tudíž lepší odolnost proti korozi má slitina B ponořená do roztoku s H_2O_2 o koncentraci $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ než o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Zde můžeme vidět, že na rozdíl od slitiny A zde proudová hustota, jak u čisté slitiny, tak u slitiny ponořené do roztoku H_2O_2 o již zmíněných koncentracích, s menší drsností klesá.

Pokud porovnáme obě slitiny z hlediska proudových hustot, vykazuje slitina A menší odolnost vůči korozi.

Z grafů závislosti koncentrace H_2O_2 na proudové hustotě pro slitinu A i B je zřejmé, že dosažení minima proudové hustoty je patrnější u drsnosti povrchu 320 než u drsnosti 1200. Také je vidět, že při měření u drsnosti povrchu 320 bylo dosaženo menšího rozptylu chyb, protože reliéf začne mít větší vliv než rozložení intermetalik. Projeví se vliv reaktivity materiálu a nikoli vliv jeho tepelného zpracování. U drsnosti 1200 již reliéf takový vliv nemá a projeví se struktura materiálu a její citlivost na obsah peroxidu v lázni.

Obecně nemůžeme říct, že drsnost povrchu 320 je lepší než drsnost 1200. Pro každou práci se hodí jiná drsnost povrchu. Drsnost povrchu 320 se uplatní, když nevíme, v jakém stavu tepelného zpracování daný materiál je nebo bude používán. Zde tedy hraje roli vliv samotného roztoku, rozptyl chyb je menší.

Když známe stav materiálu, je lépe použít broušení na 1200. Zde už se významně projeví interakce intermetalik s roztokem a její ovlivnění jak obsahem peroxidu, tak strukturou materiálu. Rozptyl chyb je větší. Žíhaný materiál je zjevně lépe ovlivnitelný, protože vykazuje výraznější minimum proudové hustoty.

Pomocí SEM byl zkoumán povrch slitiny A a B po ponoru do lázně obsahující CeCl_3 s aktivací H_2O_2 . Ani v jednom případě nebylo dosaženo tvorby rovnoměrného povlaku. Oblasti obsahující cer tvořily nejčastěji ostrůvky v oblasti katodických intermetalik. Nejvíce ceru bylo prokázáno u vzorku slitiny A s hrubostí povrchu 320 a obsahem H_2O_2 o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Cer byl prokázán jak nad hliníkovou matricí, tak v oblasti intermetalik, přičemž nad hliníkovou matricí jej bylo prokázáno okolo 30 hm. %, v oblasti katodických intermetalik kolem 9 hm. %. To odpovídá tomu, že u slitiny A bez tepelné úpravy jsou intermetalika rozptýlená po celém povrchu, tudíž při bodové analýze pomocí SEM je v oblasti intermetalik vyhodnocen vyšší obsah ceru (než v této oblasti u slitiny B) a povlak se jeví rovnoměrnější. U slitiny B s tepelnou úpravou jsou intermetalika narostlá do větších útvarů, ale na méně místech a nám se jeví povlak nerovnoměrný. Druhé největší množství vyloučeného ceru bylo prokázáno rovněž u slitiny A ponořené do roztoku H_2O_2 o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ale s hrubostí povrchu 1200. Cer byl prokázán pouze nad oblastí katodických intermetalik.

Minimální množství ceru, a to pouze v oblasti intermetalik, bylo též prokázáno u slitiny A i B s obsahem H_2O_2 o koncentraci $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a hrubostí povrchu 1200, dále u slitiny B ponořené do roztoku CeCl_3 s obsahem H_2O_2 o koncentraci $0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a hrubostí povrchu 320 a 1200. U ostatních vzorků přítomnost ceru prokázána nebyla.

13. ZÁVĚR

V úvodní části byly diskutovány různé vlastnosti hliníku a jeho slitin. Dále byly popsány nejběžnější typy koroze vyskytující se u těchto materiálů, a něco málo bylo napsáno k jednotlivým druhům koroze. Krátce je zmíněno i značení těchto slitin. Podstatná část je věnována pojmům, které se týkají potenciodynamických měření. Blíže jsou popsány elektrochemické články, proudová hustota, polarizace a pasivace. Rešeršní část je věnována publikacím, které se týkají současného výzkumu věnujícímu se zejména povlakům na bázi ceru i potenciodynamických měření.

V experimentální části byla využita hliníková slitina ASTM 2024-F (slitina A) bez tepelné úpravy a ASTM 2024-T3 (slitina B) s tepelnou úpravou – rozpouštěcí žíhání, přirozené stárnutí, které se často využívají zejména v letectví.

Nejdříve byla zkoumána morfologie povrchu těchto slitin jak pomocí světelného mikroskopu (LM), tak i pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Byla prokázána přítomnost prvků Al, Cu, Mg, Mn, Si a Fe. Mědi bylo u obou slitin nalezeno více, než je jejich normované složení.

Poté proběhlo seznámení s přístrojem potenciostat/galvanostat BioLogic VSP-300. Byly měřeny vzorky čistých slitin dvou výše zmiňovaných typů. Měření bylo provedeno pomocí potenciodynamických křivek s využitím modifikované metody cyklické voltametrie – tzv. katodické křivky. Dále bylo využito galvanicky připraveného pozinkovaného ocelového plechu měřeného ve stejných roztocích. Ukázalo se, že nejhorší korozní odolnost má pozinkovaný ocelový plech. Naopak nejlepší korozní odolnost vykazovala čistá slitina B.

Po pokusných měřeních byl na povrchu slitiny A i B připraven konverzní povlak na bázi ceru. Byl zkoumán vliv koncentrace peroxidu vodíku na kvalitu těchto povlaků a také vliv drsnosti povrchu vzorků na vlastnosti těchto povlaků, zkoumána byla i jejich korozní odolnost. Tento povlak byl analyzován pomocí SEM a byl podroben měření na potenciostatu. Snímky ze SEM prokázaly výskyt ceru jen u několika vzorků. Zejména se jednalo o výskyt v oblasti katodických intermetalik.

Pomocí potenciostatu při měření v 3,5% roztoku NaCl bylo zjištěno, že slitina A vykazuje horší korozní odolnost než slitina B. U slitiny A bylo z měření patrné, že povlak na bázi ceru vytvořený na povrchu této slitiny je nerovnoměrný. U slitiny B bylo pomocí potenciostatu zjištěno, že vytvořený povlak je rovnoměrnější a že zajišťuje lepší korozní ochranu než čistá slitina. U slitiny A bez tepelné úpravy jsou intermetalika rozptýlená po celém povrchu, tudíž při bodové analýze pomocí SEM je vyhodnocen větší obsah ceru a povlak se jeví rovnoměrnější. Zatímco u slitiny B s tepelnou úpravou jsou intermetalika soustředěna na několika místech a nám se jeví povlak nerovnoměrný. Pomocí SEM bylo také zjištěno, že rostoucí koncentrace H_2O_2 přispívá k vylučování ceru na povrchu slitiny. U slitiny A bylo prokázáno, že s menší drsností povrchu, jak u čisté slitiny, tak u slitiny ponořené do roztoku s aktivací H_2O_2 , roste proudová hustota i_{corr} , tudíž je korozní odolnost menší. Naopak u slitiny B proudová hustota, jak u čisté slitiny, tak u slitiny ponořené do roztoku H_2O_2 o již zmíněných koncentracích, s menší drsností klesá. Vykazuje tedy lepší odolnost vůči korozi. Z grafů závislosti koncentrace H_2O_2 na proudové hustotě je u všech křivek patrné minimum proudové hustoty. Toto minimum je velmi důležité, proto se další práce budou zabývat hledáním optimální koncentrace H_2O_2 . Strmější průběh křivky je vidět u slitiny B (rozpouštěcí žíhání, přirozené stárnutí) s drsností povrchu 1200, proto bude v dalších pracích používáno slitiny s tepelnou úpravou a povrch bude broušen na hrubost 1200 nebo bude dokonce leštěný.

Uvedené závěry potvrzují, že úkoly stanovené v zadání bakalářské práce byly splněny v plném rozsahu.

14. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. DURSUN T., Costas Soutis. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials and Design*. 2014, roč. 56, str. 862-871. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306913011357>
2. VERMA, BB, Atkinson JD, Kumar M. Study of fatigue behaviour of 7475 aluminium alloy. *Bulletin of Materials Science*, 2001; roč. 24, č. 2, str. 231-236. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02710107#>
3. PANTELAKIS SG, Chamos AN, Kermanidis A. A critical consideration of use of Al-cladding for protecting aircraft aluminum alloy 2024 against corrosion. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2012; roč. 57, č. 1, str. 36. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167844211001236>
4. ZIEMIAN CW, Sharma MM, Bouffard BD, Nissley T, Eden TJ. Effect of substrate surface roughening and cold spray coating on the fatigue life of AA2024 specimens. *Materials and Design*. 2014, roč. 54, str. 212-221. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306913008054>
5. SHI H, Han EH, Liu F, Kallip S. Protection of 2024-T3 aluminium alloy by corrosion resistant phytic acid conversion coating. *Applied Surface Science*. 2013, roč. 280, str. 325-331. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213008775>
6. KOUBA, J. Korozní ochrana slitin hliníku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 69s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
7. BETHENCOURT, M., F.J. BOTANA, J.J. CALVINO, M. MARCOS a M.A. RODRÍGUEZ-CHACÓN. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Korrosion Science* [online]. 1998, roč. 40, č. 11, s. 1803-1819 [cit. 2012-05-08]. ISSN 0010938x. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00077-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X9800077>
8. MICHNA, Štefan, Ivan LUKÁČ, Vladivoj OČENÁŠEK, Rudolf KOŘENÝ, Jaromír DRÁPALA, Heinz SCHNEIDER a Andrea MIŠKUFOVÁ. Encyklopedie hliníku. Děčín: Alcan Děčín Extrusions s. r. o., 2005, 700 s. ISBN 80-89041-88-4.
9. MSC1 301 - Materials Science. [online]. Spring 2006 [cit. 2014-05-16]. Dostupné z: <http://www.owl.net.rice.edu/~msci301/Spring2006.htm>
10. VARGEL, Christian. *Corrosion of Aluminium*. Paris: Dunod, 2004. 615 s. Dostupné z: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2181. ISBN 0080444954.
11. KOUBA, J. *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. s. 25. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
12. DRÁBIKOVÁ, J. *Perspektivní povrchové úpravy hořčíkových slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 55 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
13. BENEŠ, A. *Nauka o kovech*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1974. 355 s.
14. BARTONÍČEK, R. *Koroze a protikoroze ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966. 719 s.
15. CHÁRA, T. *Korozivzdorné oceli*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 63s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
16. HRUBÝ, F. *Povrchová úprava pro III. Ročník středních průmyslových škol hutnických obor 032-02/2*, Statní pedagogické nakladatelství Praha, 1962.

17. KUNDRÁT, V. *Koroze kovů v prostředí chloridů podle kritérií Globálního harmonizovaného systému*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. s 14. Vedoucí bakalářské práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.
18. DVOŘÁČKOVÁ, K. *Studium vlastností vybraných prostředků používaných pro ochranu kovů proti korozi*. Brno: Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká, 2007. s 20. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Ivan Berger.
19. FONTANA, M. G., GREENE, N. *Corrosion engineering*. 2. vyd. New York: Mc Graw-Hill, 1978. 465 s. ISBN 00-702-1461-1.
20. CABRERA, N. a N. F. MOTT. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*. 1948-1949, roč. 12, č. 1, s. 163. DOI: 10.1088/0034-4885/12/1/308. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/0034-4885/12/1/308>
21. FEHLNER, F.P. a N.F. MOTT. Low-temperature oxidation. *Oxidation of Metals*. 1970, roč. 2, č. 1, s. 59-99. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00603582>
22. SATO, N. a M. COHEN. The kinetics of anodic oxidation of iron in neutral solution: I steady growth region. *Journal of The Electrochemical Society*. 1964, roč. 111, č. 5, s. 512-519.
23. FROMHOLD, A.T. *Journal of The Electrochemical Society*. 1980, roč. 127, s. 422.
24. C. Y. CHAO, L. F. LIN, D. D. MACDONALD. A point-defect model for anodic passive films .I. film growth-kinetics. *Journal of the electrochemical society*. 1981, roč. 128, č. 6, 1187.
25. C. Y. CHAO, L. F. LIN, D. D. MACDONALD. A point-defect model for anodic passive films .III. *Journal of the electrochemical society*. 1982, roč. 129, č. 9, 1874.
26. C. Y. CHAO, L. F. LIN, D. D. MACDONALD. A point-defect model for anodic passive films .II. Chemical breakdown and pit initiation. *Journal of the electrochemical society*. 1981, roč. 128, č. 6, 1195.
27. JANIK-CZACHOR, M. An assessment of the proces leading to pit nucelation on iron. *Journal of the electrochemical society*. 1981, roč. 128, č. 12, 513c.
28. SIMON JOSHI, ELIZABETH A. KULP, WILLIAM G. FAHRENHOLTZ, MATTHEW J. O'KEEFE. Dissolution of cerium from cerium-based conversion coatings on Al 7075-T6 in 0,1 M NaCl solutions. *Corrosion Science*. 2012, č. 60, s. 290-295. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12001412>.
29. HERBERT D. JOHANSEN, CHRISTOPHER M.A. BRETT, ARTUR J. Motheo. Corrosion protection of aluminium alloy by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings. *Corrosion science*. 2012, č. 63, s. 342-350. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12003058>
30. SONG DONG, XINGGUO FENG, MINGREN SUN, XINXIN MA, GUANGZE TANG. Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on 2195Al-Li alloy. *Journal of Rare Earths*. 2012, roč. 30, č. 4. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100207211260060X>
31. J.M.SÁNCHEZ-AMAYA, G.BLANCO, F.J.GARCIA-GARCIAC, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA. XPS and AES analyses of cerium conversion coatings generated on AA5083 by thermal activation. *Surface and Coatings Technology*. 2012, č. 213, s. 105-116. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897212009711>

32. L. PAUSSA, N.C. ROSERO NAVARRO, D. BRAVINA, F. ANDREATTA, A. LANZUTTIA, M. APARICIO, A. DURÁN, L. F. ZrO₂ sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. *Progress in Organic Coatings*. 2012, roč. 74, č. 2, s. 311-319. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944011002487>
33. R.V. LAKSHMI, G. YOGANANDAN, K.T. KAVYA, BHARATHIBAI J. BASU. Effective corrosion inhibition performance of Ce³⁺ doped sol-gel nanocomposite coating on aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings*. 2013, roč. 76, 2,3, s. 367-374. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944012002652>
34. L.J.S. ŽIVKOVIĆ, B.V. JEGDIĆ, J.P. POPIĆ, J.B. BAJAT, V.B. MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ. The influence of Ce-based coatings as pretreatments on corrosion stability of top powder polyester coating on AA6060. *Progress in Organic Coatings*. 2013, roč. 76, č. 10, 1387-1395. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944013001185>
35. HINTON, B.R.W. , D.R. Arnott, N.E. Ryan, The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations. *Metals Forum*. 1984, roč. 7, str. 211-217.
36. HINTON, B.R.W. , D.R. Arnott, N.E. Ryan. *Metals Forum*. 1986, roč. 9, str. 162-173.
37. ARNOTT, D.R. , N.E. Ryan, B.R.W. Hinton, B.A. Sexton, A.E. Hughes, Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy. *Applications of Surface Science*. 1985, roč. 22-23, str. 236-251. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037859638590056X>
38. YASAKAU, K.A..M.L. Zheludkevich, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreira. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. *Progress in Organic Coatings*. 2008, roč. 63, č. 3, str. 352-361. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944007003013>
39. ALDYKEWICZ, A.J., H.S. Isaacs, A.J. Davenport, J. The Investigation of Cerium as a Cathodic Inhibitor for Aluminum-Copper Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995, roč. 142, č. 10, str. 3342-3350.
40. MISHRA, A.K., R. Balasubramaniam. Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides. *Corrosion Science*. 2007, roč. 49, č. 3, str. 1027-1044. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X06002320>
41. DECROLY A., Jean-Pierre Petitjean. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2005, roč. 194, č. 1, str. 1-9. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204003913>
42. SALAZAR-BANDA G.R., S.R. Moraes, A.J. Motheo, S.A.S. Machado, J. Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings on Aluminum Alloy 380. *International Journal of Corrosion*. 2009, roč. 52, str. 415-423
43. ZDAŘIL, L. *Zinkové povlaky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 59 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph. D.
44. ASM Aerospace Specification Metal, Inc. [online]. [cit. 2014-05-11]. Dostupné z: <http://www.aerospacemetals.com/aluminum-distributor.html#specs>
45. JONŠTA, Petr, Vojtěch HRUBÝ, Arnošt SILBERNAGEL. Praktická metalografie. KOVOSIL Ostrava, 2005, 173 s. ISBN 978-80-903394-3-6.
46. TKACZ, J. *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 222 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

47. FONTANA, Mars Guy. *Corrosion engineering*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, c 1986, 556 p. ISBN 00-702-1463-8.
48. FLITT, Harvey J. a D. Paul SCHWEINSBERG. Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, issue 12, s. 3034-3052. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.06.014.

15. SEZNAM SYMBOLŮ

AES	Augerova elektronová spektroskopie
ASTM 2024-F	označení hliníkové slitiny (viz odst. 11.2.)
ASTM 2024-T3	označení hliníkové slitiny (viz odst. 11.2.)
CE	srovnávací elektroda (counter electrode)
CCCs	konverzní chromátové povlaky
CeCCs	konverzní povlaky na bázi ceru
CV	cyklická voltametrie
E_{corr}	korozní potenciál
EDS	energieově-disperzní spektroskopie
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
E_{pp}	primární pasivní potenciál
E_{ust}	potenciál po ustálení
FESEM	autoemisní rastrovací elektronová mikroskopie
GDOES	optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem
I_{c}	kritická proudová hustota
i_{corr}	korozní proud
LM	světelná mikroskopie (light microscopy)
RE	referenční elektroda (reference electrode)
SCE	nasycená kalomelová elektroda (saturated calomel electrode)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
WE	pracovní elektroda (working electrode)
XPS	rentgenová elektronová spektroskopie